



# TU Clausthal

## **Dauerhafter Schutz von Hanf und Kiefernholz durch kovalente Modifizierung mit neuartigen Bor- und Phosphor-Flammschutzmitteln**

Christopher Ehrhardt



Dissertation 2018



# **Dauerhafter Schutz von Hanf und Kiefernholz durch kovalente Modifizierung mit neuartigen Bor- und Phosphor-Flammschutzmitteln**

## **Dissertation**

Zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Christopher Ehrhardt**

aus Nordhausen

genehmigt von der  
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

19.12.2018

Dekan:

Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

Vorsitzende der Promotionskommission:

Prof. Dr. rer. nat. Sabine Beuermann

Betreuer:

Prof. Dr. rer. nat. Dieter E. Kaufmann

Gutachter:

apl. Prof. Dr. rer. nat. Andreas Schmidt



Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von August 2014 bis Oktober 2018 im Arbeitskreis von Prof. Dr. rer. nat. Dieter E. Kaufmann am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal angefertigt.



*„Ein Auto ist erst dann schnell genug,  
wenn man morgens davor steht  
und Angst hat, es aufzuschließen“*

*-Walter Röhrl-*



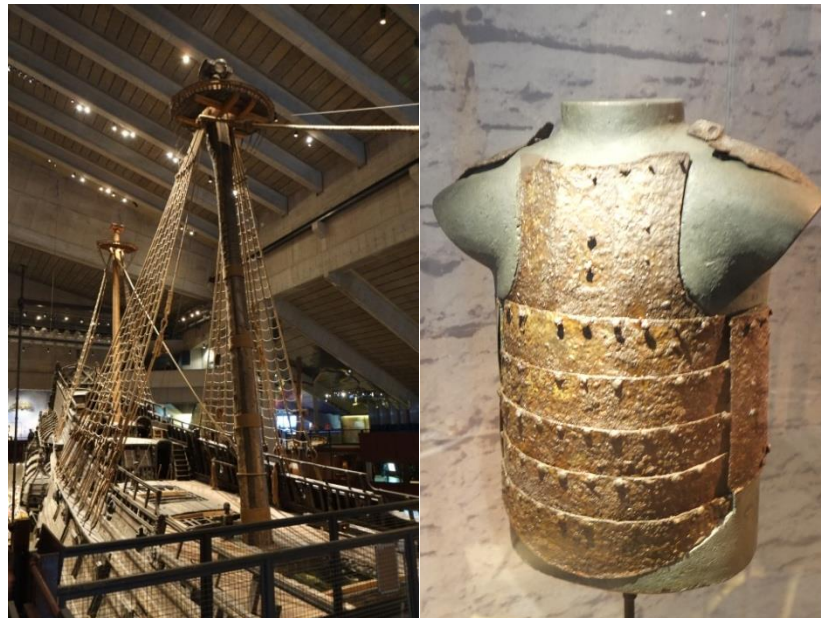
## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Hanf und Holz als natürliche Rohstoffe .....	3
1.2	Morphologischer Aufbau von Hanf und Holz .....	7
1.3	Bestandteile von Hanffasern und Holz .....	9
1.4	Flammzyklus und thermische Zersetzung von cellulosebasierten Naturmaterialien.....	12
1.5	Flammschutzmittel (FSM) .....	16
1.6	Hanffaserverstärkte Polymere - Naturfaserverstärkte Kunststoffe (NFK).....	27
1.7	Modifizierung von Hanf und Holz .....	29
1.8	Untersuchung von Hanf und Holz.....	36
<b>2</b>	<b>Zielsetzung.....</b>	<b>50</b>
<b>3</b>	<b>Synthesen und Modifizierungen.....</b>	<b>51</b>
3.1	Synthese verschiedener Carbonsäuren .....	51
3.2	Synthese 1 <i>H</i> -Benzotriazolyl-aktivierter Carbonsäuren.....	59
3.3	Weitere Synthesen.....	64
3.4	Kovalente Modifizierungen .....	67
<b>4</b>	<b>Untersuchung der modifizierten Materialien .....</b>	<b>119</b>
4.1	TGA der modifizierten Materialproben sowie grundlegende Versuche zum Flammschutz .....	119
4.2	Bestimmung der Brandklasse von mit T3P <sup>®</sup> modifiziertem Hanfgewebe...	151
4.3	Pyrolyse GC/MS von modifiziertem Hanf und Holz .....	156
4.4	Untersuchung der Zugfestigkeit von Hanffasern, modifiziert mit T3P <sup>®</sup> (140) und 99 .....	172
4.5	Dauerhaftigkeit von mit T3P <sup>®</sup> modifiziertem Hanf und Holz .....	175
4.6	Kontaktwinkel von modifiziertem Hanf und Holz.....	181
<b>5</b>	<b>Herstellung von naturfaserverstärktem Polypropylen .....</b>	<b>186</b>
5.1	Bestimmung der Zugfestigkeit und des E-Moduls.....	188
5.2	Bestimmung der Schlagzähigkeit nach Charpy .....	192

<b>6</b>	<b>Thermische Stabilität ausgewählter 1<i>H</i>-Benzotriazolyl-aktivierter Carbonsäuren.....</b>	<b>195</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>203</b>
7.1	Synthese aktivierter Carbonsäuren .....	203
7.2	Kovalente Modifizierung von Hanf und Holz.....	205
7.3	Thermische Analyse (TGA, Abbrandverhalten nach DIN 4102-1 und Pyrolyse GC/MS) .....	207
7.4	Einfluss der Modifizierung auf die Herstellung von NFK und auf deren mechanische Eigenschaften.....	207
<b>8</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>209</b>
<b>9</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>211</b>
9.1	Allgemeine Hinweise .....	211
9.2	Synthesen.....	216
9.3	Aktivierungen von Carbonsäuren mit 1- <i>H</i> -Benzotriazol .....	238
9.4	Kovalente Modifizierungen der Naturmaterialien .....	260
9.5	Herstellung von Faserverbunden mit modifizierten und unmodifizierten Hanffasern .....	302
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>304</b>
<b>11</b>	<b>Akronymverzeichnis .....</b>	<b>311</b>
<b>12</b>	<b>Danksagung .....</b>	<b>316</b>

## 1 Einleitung

Die natürlichen Materialien Hanf und Holz weisen eine lange Geschichte auf. So wurden beide Materialien schon vor Tausenden von Jahren zur Herstellung von Werkzeugen, Kleidung, Waffen und vielem mehr genutzt. Dabei wird und wurde Holz z. B. zur Herstellung von Speeren, Pfeilen und Bögen genutzt. Die ältesten Speere der Welt wurden in Schöningen (Niedersachsen) gefunden und besitzen ein Alter von etwa 300.000 Jahren.<sup>[1]</sup> Die Jagdwaffe Speer wurde im Verlauf der Zeit immer weiter entwickelt, bis Bogen und Pfeile zum Einsatz kamen. Einer der ältesten in Europa erhaltenen Bögen stammt aus Dänemark. Dieser wurde im Holmegaard-Moor gefunden und wird ca. auf das Jahr 8000 v. Chr. datiert.<sup>[2]</sup> Die Entwicklung der Jagdwaffe Bogen schritt dabei kontinuierlich voran. Neben dieser Anwendung kamen Pfeil und Bogen auch als Kriegswaffen zum Einsatz. Das fand seinen Höhepunkt zu Zeiten des Hundertjährigen Krieges, in dem der Englische Langbogen bevorzugt eingesetzt wurde. Diese intensive Anwendung hatte aufgrund der hohen Durchschlagskraft und einer Menge von bis zu 100.000 verschossenen Pfeilen pro Minute selbst für gepanzerte Reiter verheerende Folgen. So konnte in kürzester Zeit ein gesamtes Heer vernichtet werden. Der Englische Langbogen wurde vorzugsweise aus dem Holz der Eibe (*lat.: Taxus baccata*) gefertigt, da es die besten mechanischen Eigenschaften für solche Anwendungen aufwies.<sup>[2,3]</sup>



**Abb. 1:** Blick auf das Deck der Vasa (Vasa Museum Stockholm) mit Masten aus Kiefernholz, Rumpf aus Eiche und Takelage aus Hanfseilen (links). Mittelalterlicher Brustpanzer aus Eisen (Historisches Museum Stockholm) gefertigt mit Hilfe von Holzkohle (rechts).

Für den Schaft jener Pfeile wurde unter anderem das Holz der Esche (*lat.: Fraxinus excelsior*) und das des Gewöhnlichen Schneeballs (*lat.: Viburnum opulus*) genutzt. Neben diesen speziellen Anwendungen von Holz wurde und wird es vorwiegend zur Herstellung von Werkzeugen, Schiffen (z. B. die Vasa in Stockholm, Abb. 1), zum Bau von Häusern und im Bergbau genutzt.

Neben dieser Nutzung hatte Holz bis in das 18. Jahrhundert eine sehr große Bedeutung in der Eisenverhüttung. So wird und wurde aus dem geschlagenen Holz in einem Kohlemeiler Holzkohle hergestellt. Unter Einsatz dieser Holzkohle erfolgte dann die Verhüttung von Eisenerz und Weiterverarbeitung des zuvor gewonnen Eisens u.a. zu Rüstungen wie in Abb. 1 rechts. So beruhen früher, direkt oder indirekt, nahezu das gesamte gesellschaftliche Leben und die Industrie auf dem Rohstoff Holz.



**Abb. 2:** Originales Stück Hanfseil von der Vasa (Vasa Museum Stockholm), Alter ca. 400 Jahre.

Für die Hanffasern ergibt sich ein ganz ähnliches Bild wie bei Holz. Auch dieses Material wird schon seit vielen tausend Jahren genutzt. So wurde früher aus den gewonnen Hanffasern Kleidung, Seil, Papier und vieles mehr hergestellt.<sup>[4,5]</sup> Besonders im Schiffbau kam Hanf zum Einsatz. Dort dienten die Fasern der Hanfpflanze zur Herstellung von Seilen (Abb. 2).<sup>[6]</sup> Die produzierten Seile wurden zur Befestigung des Ankers sowie für den Aufbau der Takelage eines Schiffs genutzt (Abb. 1), da die Hanffasern eine hohe Beständigkeit gegenüber äußeren Umwelteinflüssen wie Regen, Hagel und Wind aufweisen. Hinzu kommt eine hohe Beständigkeit gegenüber Salzwasser. Die vermutlich ersten Hanfseile stammen aus China und wurden ca. 2800 v. Chr. hergestellt.<sup>[7-9]</sup> Somit ist der Rohstoff Hanf ähnlich wichtig und historisch bedeutend wie Holz.



## 1.1 Hanf und Holz als natürlicher Rohstoff

Die Gewinnung und Verarbeitung von Hanf und Hanfprodukten war schon in der Vergangenheit ein bedeutender Wirtschaftszweig in Mitteleuropa. Mit dem Aufkommen der Dampfschiffahrt im 18. Jahrhundert und der Verlagerung der Produktion von Hanf nach Osteuropa verlor der Anbau von Nutzhanf in Deutschland immer mehr an Bedeutung.<sup>[7]</sup> Zu dieser Entwicklung trug später auch das generelle Hanfanbauverbot bei, das 1982 verordnet wurde.<sup>[9]</sup> Nachdem Hanf als Nutzpflanze nahezu in Vergessenheit geraten war, kam es Anfang der 1990er Jahre zu einer „Wiederentdeckung“. Anfänglich erfolgte der Anbau primär in Frankreich, um den Bedarf an Spezialzellstoff und Zigarettenpapier zu decken.<sup>[7]</sup> Nachdem 1996 das in Deutschland verhängte Anbauverbot für Nutzhanf (lat.: *Cannabis sativa* subsp. *sativa*, Abb. 3) aufgehoben worden war, stieg die Produktion von Hanffasern wieder stetig an.<sup>[9]</sup>



Abb. 3: Nutzhanf (lat.: *Cannabis sativa* subsp. *sativa*).

Im Jahr 1996 wurde Hanf zuerst wieder auf einer Fläche von 1.442 ha (11.500 t)<sup>[10]</sup> angebaut und die Anbaufläche bis 1998 dann auf mehr als 3.575 ha verdoppelt (22.500 t).<sup>[9,10]</sup> Im Vergleich dazu betrug die Anbaufläche in Europa 1996 schon 14.000 ha. Zwei Jahre später wurde die für den Hanfanbau genutzte Fläche in Europa schon auf 42.000 ha verdreifacht. Der stetige Anstieg der Anbaufläche setzte sich in den folgenden Jahren fort. Jedoch kam es bis zum Jahr 2005 wieder zu einer Reduktion des Hanfanbaus, sodass nur noch 2.300 t Hanffasern auf einer Fläche von ca. 1.533 ha produziert wurden.<sup>[10]</sup> Ein sehr großer Anteil (ca. 2.300 t) wurde für die Herstellung von Naturfaserverstärkten Kunststoffen (NFK) im Automobilsektor genutzt.<sup>[11]</sup> Auf dieser Datenbasis ist alle sechs Jahre mit einer Verdopplung der im Automobilbau eingesetzten Hanffasern zu rechnen. Somit könnten in Deutschland im Jahr 2030 ca. 50.000 t Hanffasern abgesetzt werden.<sup>[11]</sup> Daneben finden die Fasern der Hanfpflanze auch Anwendung als Dämmstoffe. Jedoch wird hier nicht zwischen Hanf und Flachs unterschieden, beide Faserarten werden

gemeinsam aufgeführt. Die in Deutschland produzierte Menge von Dämmstoffen aus Hanf und/oder Flachs betrug im Jahr 2005 4.566 t und wird wiederum für das Jahr 2030 auf ein Gesamtvolumen von ca. 31.000 t geschätzt.<sup>[11]</sup> Das große Potential der beiden Fasern ist an der stetig wachsenden Produktion und dem steigenden Verbrauch zu erkennen. So wurden 2005 etwa 32.700 t genutzt, 2030 könnten rund 249.000 t beider Materialien zur Anwendung kommen. Die prognostizierte Menge könnte mit ca. 80.000 t in Deutschland erzeugten Hanf- und Flachsfasern und durch Importe gedeckt werden.<sup>[11]</sup> Neben dem Einsatz als Dämmstoff und Zuschlagsstoff in NFK werden die Fasern auch im Heizungs- und Sanitärbereich immer noch bevorzugt verwendet (Abb. 4).



**Abb. 4:** Hanffasern als Dichtungsmaterial (links) sowie Verschraubungen mit (rechts oben) und ohne Hanf (rechts unten).<sup>[12]</sup>

Die Fasern werden zum Abdichten von Gewinden genutzt, um eine Gas- und Wasserdichtigkeit zu erreichen.<sup>[12]</sup> Des Weiteren ist auch die Nutzung der gesamten Hanfpflanze möglich. So können z. B. die Samen als Nahrungs- und Futtermittel verwendet werden. Darüber hinaus stellt die Pflanze auch Hanföl und sogenannte Hanfschäben zur Verfügung. Das gewonnene Hanföl wird in Tensiden, Lacken, Farben, Linoleum und Medikamenten weiter verarbeitet, die verbleibenden Hanfschäben werden zu Spanplatten und Heizmaterial umgesetzt.<sup>[7,9]</sup>

Der große Vorteil des europäischen Nutzhanfs gegenüber anderen Hanfsorten liegt in der Natur der Pflanze selbst begründet. So ist die Pflanze schon nach ca. 100 Tagen erntereif, falls die Fasern der Pflanze gewonnen werden sollen. Die Samen der Pflanze erlauben erst nach insgesamt ca. 120 Tagen eine Ernte.<sup>[5]</sup> Weitere Vorteile liegen in der hohen (bis zu 7 m) und unverzweigten Wuchsform, dem schnellen Wachstum sowie der natürlichen, hohen Resistenz gegenüber Pilzen und Insekten. Somit kann der Hanfanbau nahezu ohne

Herbizide, Fungizide und Insektizide auskommen und ist umweltfreundlich.<sup>[9]</sup> Aufgrund dieser genannten und weiterer Vorteile, wie seinen mechanischen Eigenschaften, ist der Nutzhanf von großem Interesse und großer Bedeutung für eine nachhaltige und ökologische Ressourcengewinnung. Dies gilt insbesondere für den Flugzeug- und Fahrzeugbau, die chemischen Industrie (Celluloselieferant) und das Baugewerbe.<sup>[9–11,13]</sup>

Ein zweiter wichtiger Rohstoff ist das Holz, das sowohl früher als auch heute in einem signifikanten Maßstab Verwendung findet. Die heutigen Einsatzgebiete finden sich bevorzugt im Hausbau, in der Energie-, Faser-, Zellstoff- und Rohstoffgewinnung.



**Abb. 5:** Bild einer Wald-Kiefer (*lat. Pinus sylvestris*), welche u.a. für den Bau der Masten von Segelschiffen genutzt wurden und die für die Herstellung von Zellstoff verwendet wird.

Die zunehmende Bedeutung von Holz ist u.a. darin begründet, eine weitestgehende Unabhängigkeit von fossilen Energieträgern und Rohstofflieferanten zu erlangen, da Holz, wie auch Hanf, zu den nachwachsenden Rohstoffen gehört und somit theoretisch unbegrenzt zur Verfügung steht. Fossile Rohstoffe wie Erdöl, Stein- und Braunkohle sind dagegen nur begrenzt vorhanden und daher endlich. Deutlich wird die Bedeutung von Holz auch nach einer Erhebung des Umweltbundesamts (2016), wonach 1994 aus den deutschen Wäldern ca. 16.8 Mio. t Laub- und Nadelholz entnommen wurden. Davon entfallen ca. 12.4 Mio. t auf Nadelholz, wie das Holz der Wald-Kiefer (Abb. 5), und 4.4 Mio. t auf Laubholz und dessen Rinde. In den folgenden 19 Jahren stieg die geerntete Holzmenge um 64% auf ca. 27.6 Mio. t. Werden nun wiederum Nadel- und Laubhölzer einzeln betrachtet, wuchs die Menge des genutzten Nadelholzes von 1994 bis 2013 um 45% auf ca. 17.9 Mio. t an. Die Masse des Laubholzes erhöhte sich auf 9.7 Mio. t. Das entspricht einer Zunahme von 120%.<sup>[14]</sup> Allein hieraus wird deutlich, dass dieser Werk- und Rohstoff in

den letzten zwei Dekaden zunehmend an Bedeutung gewonnen hat. Das geschlagene Holz wird dabei in verschiedene Kategorien unterteilt. Zum einen werden die sogenannten Holzartengruppen wie

- Eiche, inklusive Roteiche
- Buche und sonstiges Laubholz
- Kiefer und Lärche
- Fichte, Tanne, Douglasie und sonstige Nadelhölzer

unterschieden.<sup>[15]</sup> Im Fall von Buche und sonstigem Laubholz wird das Stammholz der Buntholzsorten nochmals getrennt ermittelt und erfasst. Zum anderen wird zwischen den Holzsorten

- Stammholz: z. B. Masten, Schwellen, Palettenholz
- Industrieholz: z. B. Zaunholz
- Energieholz: Holz jeder Art zur Energiegewinnung
- nicht verwendetes Holz, das dauerhaft im Wald verbleibt und jeder Holzsorte zuzuordnen ist,

differenziert.<sup>[15]</sup> Bevorzugt werden jedoch in der Industrie die Hölzer der Fichte, Kiefer, Buche und Eiche verwendet. Holz dient natürlich nicht nur als Rohstoff für die Bauindustrie, sondern auch als Ausgangsstoff für die chemische Industrie. Wird das Holz einer Lignocellulose-Raffinerie unterzogen, können verschiedene Produkte wie Lignin, Hemicellulose, Cellulose und Extrakte (Terpene, Fette, etc.) gewonnen werden.<sup>[16]</sup> Aus dem erzeugten Lignin können dann wiederum Phenole und dessen Derivate, Benzol und verschiedene Polymere hergestellt werden. Die Hemicellulose kann in weiteren Verarbeitungsschritten z. B. zu Xylit, Fermentationsprodukten wie Ethanol, Furan und Polyalkoholen umgesetzt werden. Eine ähnliche Vielfalt ergibt sich ebenfalls bei der Weiterverarbeitung der Cellulose. Diese kann u.a. in Ethylen, Ethan und Propylen umgesetzt werden. Diese Stoffe sind sehr wichtige Grundstoffe für die chemische Industrie und Edukte für die Polymerherstellung. Selbst Reststoffe aus dem Holzaufschluss lassen sich in dem BtL-Verfahren (Biomass to Liquid) noch weiter verarbeiten.<sup>[16]</sup> Aufgrund dieser vielfältigen Einsatzmöglichkeiten und der großen Menge an chemischen Produkten, die aus Holz gewonnen werden können, ist Holz für eine nachhaltige und ökologische

Rohstoffgewinnung ein wichtiges Material, dessen Bedeutung in Zukunft weiter steigen wird.

## 1.2 Morphologischer Aufbau von Hanf und Holz

**Hanf:** Der makroskopische Aufbau eines Hanfstamms ist schematisch in Abb. 6 dargestellt. Im Inneren des Stamms befindet sich ein Hohlraum. Dieser wird von einem hölzernen Kern umgeben, der die Pflanze stützt und etwa 60 – 80% des Gewichts des Stamms ausmacht. Der Kern besteht zu etwa 40 – 48% aus Cellulose, zu 21 – 24% aus Lignin und zu etwa 18 – 24% aus Hemicellulose.

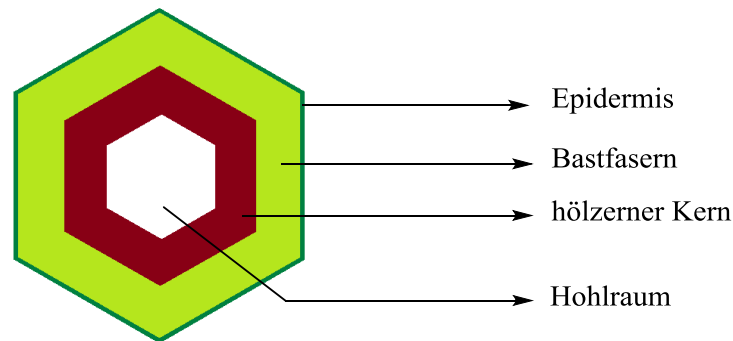
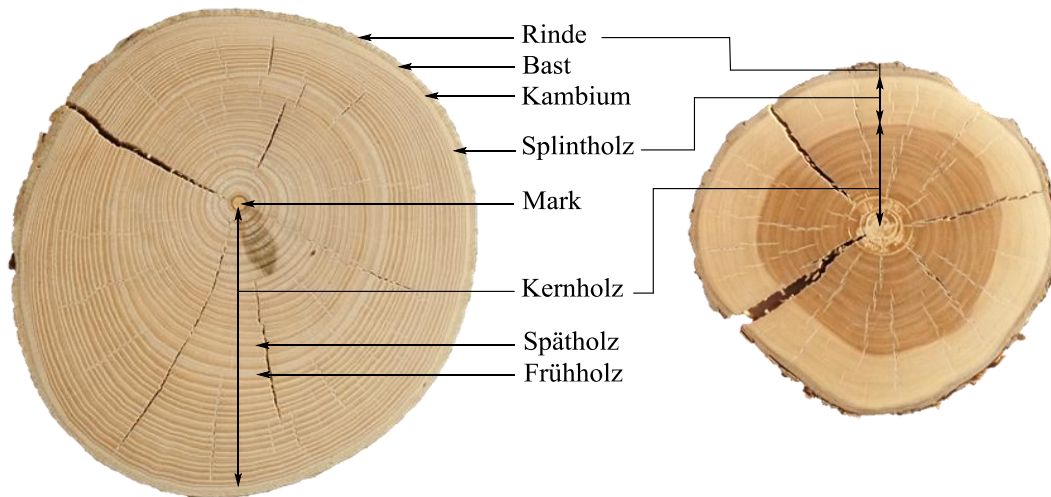


Abb. 6: Schematischer Aufbau eines Hanfstamms im Querschnitt.<sup>[17]</sup>

Die gebildeten Fasern des hölzernen Bereichs (Abb. 6, rot) sind um den Faktor 10 bis 100 kürzer als die der sich anschließenden Bastfasern. Dieser Teil macht etwa 20 – 40% des Hanfstamms aus.<sup>[17]</sup> Die Bastfasern (Abb. 6, hellgrün) weisen daneben auch eine andere chemische Zusammensetzung als die hölzernen Fasern auf. Sie bestehen zu einem großen Teil aus Cellulose (57 – 77%). Gleichzeitig enthalten sie weniger Lignin (5 – 9%) und Hemicellulose (9 – 14%). Weiterhin unterscheiden sich die Fasern in der Stärke ihrer Zellwände. Die im hölzernen Kern sind um den Faktor 5 bis 10 dünner als die der Bastfasern. Nach außen wird der Hanfstamm von der Epidermis abgeschlossen. Sie schützt die Pflanze vor äußeren Umwelteinflüssen.<sup>[17]</sup>

**Holz:** Bei der makroskopischen Betrachtung von Holz fällt auf, dass jedes Holz auf verschiedene Art und Weise Jahresringe aufweist. Diese sind sowohl vertikal als auch horizontal bei einem Schnitt durch den Holzstamm zu sehen. Bei einem Transversalschnitt, wie in Abb. 7 dargestellt, sind die Jahresringe eines Baums gut zu erkennen. Daraus kann

im Normalfall das Alter ermittelt werden. Ein Baumstamm setzt sich aus mehreren Teilen zusammen. Im Zentrum befindet sich das Mark, an das sich die Jahresringe anschließen. In Abb. 7 sind sie bei der Esche (links) gut zu erkennen. Ein Jahresring besteht dabei aus der Abfolge von hellem Frühholz und dunklerem Spätholz.



**Abb. 7:** Transversalschnitte von Esche (links) und Flieger (rechts).

Das Frühholz entsteht in der Wachstumsphase, die bis August andauert. Die gebildeten Zellen besitzen im Vergleich einen größeren Durchmesser und dünnere Zellwände, wodurch das helle Holz eine geringere Dichte und Festigkeit aufweist. Das Spätholz, das in der Depositionsphase von August bis Oktober gebildet wird, ist durch höhere Dichte und Festigkeit gekennzeichnet. Die aufgebauten Zellen sind kleiner und haben eine höhere Zellwandstärke (Abb. 7).<sup>[9,18]</sup> An das Mark des Baums schließen sich das feste Kernholz und das weichere Splintholz an. Das Splintholz ist häufig durch die hellere Färbung von dem dunkleren Kernholz zu unterscheiden. Im Fall von z. B. Esche, (Abb. 7 links), Fichte, Tanne und Buche ist eine optische Unterscheidung von Kern- und Splintholz nur schwer möglich, da beide eine nahezu gleiche Färbung aufweisen. Bei Flieger, in Abb. 7 rechts, ist der farbliche Unterschied gut zu erkennen. An das Splintholz schließt sich nun das Kambium, der Bast und die Borke an. Das Kambium, oder auch Bildungsgewebe genannt, ist der Teil des Baums, in dem das neue Holz in Wachstums- und Depositionsphase gebildet wird. Bast und Borke bilden die Rinde und dienen dem Schutz des Stamms gegen äußere Einflüsse wie Regen, Hagel oder auch Insekten.<sup>[9]</sup> Neben diesen Merkmalen existieren noch Markstrahlen, welche sternförmig vom Mark in Richtung Rinde verlaufen. Diese sind in Abb. 7 nicht zu erkennen, da ihre Sichtbarkeit, wie bei Kern- und Splintholz,

von der Baumart abhängig ist. So sind z. B. im Fall der Stieleiche (*lat.: Quercus robur*) diese Markstrahlen deutlich wahrnehmbar, wenn der Querschnitt des Stamms geschliffen und poliert ist.

### 1.3 Bestandteile von Hanffasern und Holz

Die natürlichen Rohstoffe Hanf und Holz haben viele gemeinsame Bestandteile. So weisen beide Materialien die Biopolymere Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Pektin auf. Daneben sind in den Materialien noch z. B. Fette, Wachse und Mineralien enthalten. Bei Holz finden sich teilweise Harze und ätherische Duftstoffe anstelle von Fetten und Wachsen.<sup>[16,18–20]</sup>

**Cellulose:** Die Cellulose ist in beiden Materialien der Hauptbestandteil und linear über  $\beta$ -1,4-glycosidische Verknüpfung aus Cellobiose (**1**) aufgebaut (Abb. 8).<sup>[21]</sup>

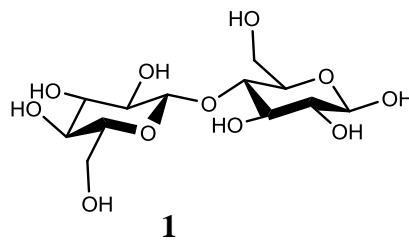


Abb. 8: Struktur der Cellobiose.<sup>[21]</sup>

Das lineare Polymer Cellulose (**2**) ist in Abb. 9 dargestellt. Dabei ist die produzierte Menge stark von der Pflanze, deren Wachstumsbedingungen und Wachstumsgeschwindigkeiten abhängig.<sup>[16]</sup> Wie bereits erwähnt weisen Hanf und Holz einen signifikanten Unterschied des Celluloseanteils auf. Daraus resultiert auch die abweichende Zusammensetzung.

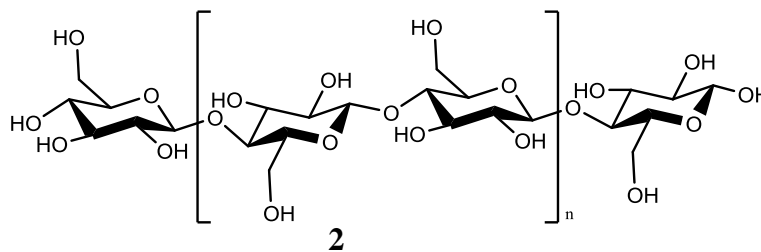


Abb. 9: Struktur der Cellulose.<sup>[19,21]</sup>

**Hemicellulose:** Neben der Cellulose ist auch die Hemicellulose ein weiterer Bestandteil beider Materialien.<sup>[19]</sup> Sie ist nicht vollständig aus Cellobioseeinheiten aufgebaut. Im Vergleich zum Hauptbestandteil Cellulose weist die Hemicellulose (**3**) zusätzlich noch Verzweigungen und in geringeren Mengen auch Acetylgruppen auf (Abb. 10). Außerdem ist die Kettenlänge der Hemicellulose mit 100 bis 300 Einheiten<sup>[19]</sup> kürzer als bei der Cellulose, mit 300 bis 15.000 Einheiten.<sup>[22,23]</sup>

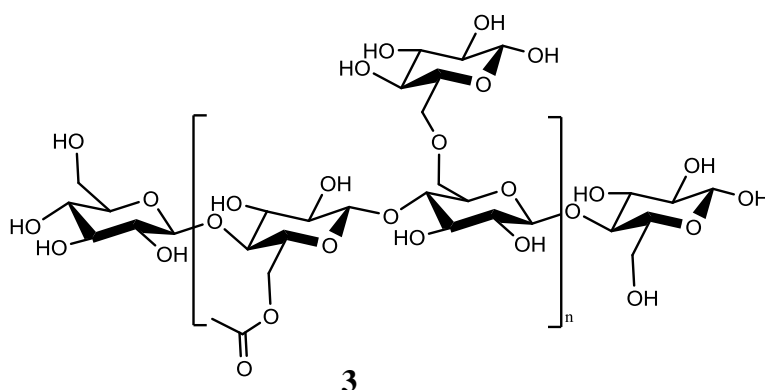


Abb. 10: Struktur der Hemicellulose.<sup>[19,21]</sup>

**Lignin:** Der dritte wichtige Bestandteil beider Stoffe ist das Lignin. Dieses ist ein Makromolekül, das sich aus drei verschiedenen aromatischen Alkoholen zusammen setzt (Abb. 11), dem Cumarylalkohol (**4**), Coniferylalkohol (**5**) und Sinapylalkohol (**6**).

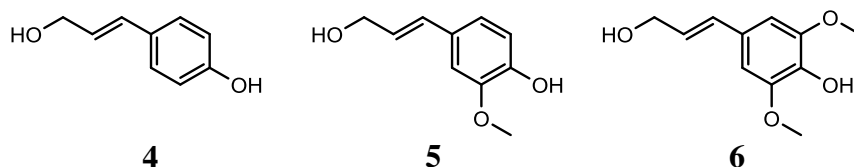
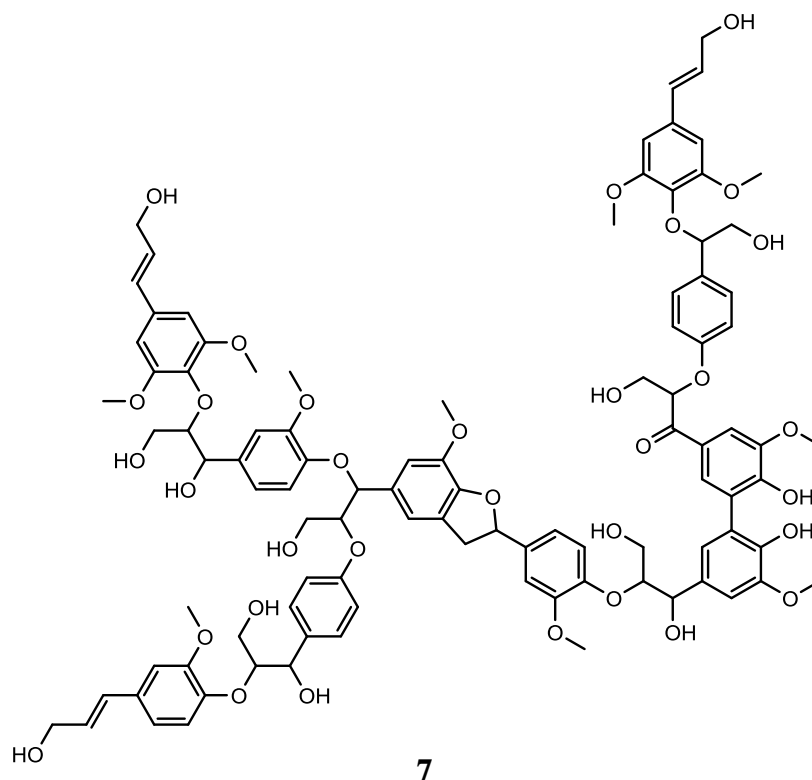


Abb. 11: Struktur der Bestandteile des Lignins, Cumarylalkohol (**4**), Coniferylalkohol (**5**) und Sinapylalkohol (**6**).<sup>[19]</sup>

Das Lignin (**7**, Abb. 12) weist im Gegensatz zur Cellulose und Hemicellulose auch aromatische Systeme sowie gesättigte und ungesättigte C<sub>3</sub>-Fragmente auf. Gleichzeitig besitzt das Lignin keine lineare sondern eine eher netzartige Struktur.<sup>[19]</sup>





**Abb. 12:** Allgemeiner Ausschnitt aus einer Ligninstruktur.<sup>[19]</sup>

Hanf und Holz weisen die drei wichtigen Bestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin auf, jedoch in einer unterschiedlichen Zusammensetzung. So besitzt Hanf einen Cellulosegehalt von 57 – 92%, Holz nur 45 – 50%. Somit hat Hanf einen vergleichsweise hohen Celluloseanteil. Wie in der Tab. 1 ebenfalls zu erkennen ist, ist der Anteil an Hemicellulose bei Hanf mit 6 – 22% geringer als bei Holz mit 23 – 30%. Gleiches zeigt sich auch bei der Betrachtung des Lignins. Hierbei hat Hanf einen Anteil von 3 – 13% und Holz hingegen durchschnittlich 27% (Tab. 1).<sup>[16,18,19,24]</sup> Fette und Wachse sind bei Holz kaum vorhanden, sodass diese nicht in der Literatur genannt werden (Tab. 1). In Hanf hingegen sind diese Stoffe mit einem Anteil von etwa 0.8% vorhanden.

**Tab. 1:** Zusammensetzung von Hanf und Holz.<sup>[16,19,24]</sup>

Material	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Mineralien	Fette/ Wachse
<b>Hanf</b>	57.0 – 92.0%	6.0 – 22.0%	2.8 – 13.0%	0.7 – 3.0%	0.7 – 0.8%
<b>Holz</b>	45.0 – 50.0%	23.0 – 30.0%	27.0%	0.1 – 1.1% <sup>[24]</sup>	–

Bei einer thermischen Zersetzung beider Materialien bleibt Asche zurück. Diese beträgt bei Hanf 0.7 – 3.0% und bei Holz 0.1 – 1.1%.<sup>[16,24]</sup> Eine thermische Zersetzung von beiden Naturmaterialien kann gezielt zur Energiegewinnung oder ungewollt bei einem Brand erfolgen.

## 1.4 Flammzyklus und thermische Zersetzung von cellulosebasierten Naturmaterialien

Schon früh in der Geschichte der Menschheit wurden cellulosebasierte Materialien wie Hanf und Holz thermisch zersetzt. Dabei diente vor allem Holz als wichtiger Energieträger. So wurde es als natürlicher Brennstoff genutzt. Bei der Verbrennung von Holz und anderen natürlichen, brennbaren Materialien müssen viele Voraussetzungen erfüllt sein. Zu diesen gehört u.a. die Zufuhr von Brennstoff und Luft. Gleichzeitig laufen viele verschiedene Prozesse, wie der Flammzyklus und chemische Reaktionen ab, auf welche im Folgenden noch genauer eingegangen wird.

### 1.4.1 Flammzyklus und Verbrennungsprozess eines Brands

Viele nachwachsende Materialien sind leicht zu entzünden, insbesondere Naturmaterialien auf der Basis von Cellulose brennen leicht. Synthesepolymere wie das Polypropylen (PP) zählen ebenfalls zu den brennbaren Stoffen.

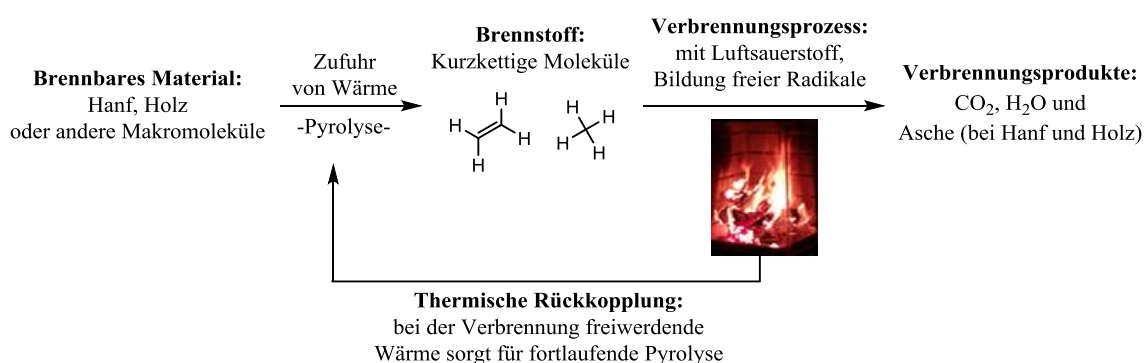


Abb. 13: Ablauf eines Brands mit thermischer Zersetzung des brennbaren Materials in den Brennstoff.<sup>[25]</sup>

Bei allen Substanzen kommt es bei einem Feuer zuerst zur thermischen Zersetzung (Pyrolyse) der brennbaren Materialien (Abb. 13). Dabei entstehen viele verschiedene kurzkettige Moleküle wie das Methan, Ethan, Ethylen und Propan (Abb. 13). Diese bilden

den Brennstoff für den Verbrennungsprozess.<sup>[25]</sup> Kurz vor dem Verbrennungsprozess erfolgt die Vermischung des Brennstoffs mit der Luft und dem darin enthaltenen Sauerstoff. Bei der Verbrennung kommt es zur Bildung von Radikalen. Auf den Radikalmechanismus wird in Kap. 1.4.3 eingegangen. Bei der Verbrennung wird Wärme frei, die das brennbare Material weiter erwärmt und so die Pyrolyse des Materials beschleunigt (thermische Rückkopplung). Durch die Pyrolyse wird weiterer Brennstoff für die Verbrennung bereitgestellt, bis das brennbare Material, der Sauerstoff oder der Brennstoff, aufgebraucht ist. Danach erlischt das Feuer. Bei der Verbrennung werden primär Kohlendioxid und Wasser freigesetzt.<sup>[25]</sup> Bei Materialien wie Hanf, Holz und Kohle bildet sich ebenfalls ein kleiner Anteil Asche.

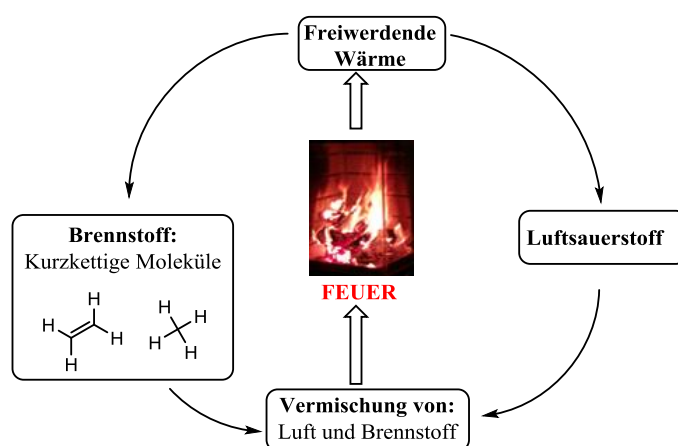


Abb. 14: Flammzyklus bei einer Verbrennung.<sup>[25]</sup>

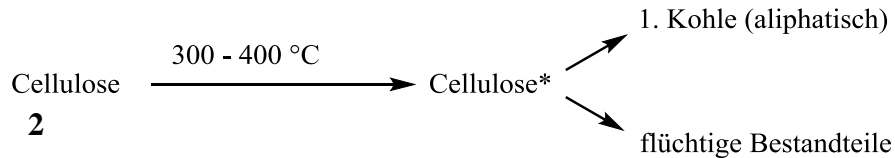
In dem Zersetzungsprozess (Abb. 13) bildet sich ein Flammzyklus aus (Abb. 14). Dieser beschreibt die Vermischung des Brennstoffs mit Luft und die Zuführung zum Feuer. Durch die freiwerdende Wärme wird neuer Brennstoff bereitgestellt. Dieser wird durch Konvektion der gebildeten warmen Gase mit der Luft vermischt und so dem Feuer zugeführt.<sup>[25]</sup> Das trägt zur Erhaltung des Feuers bei.

#### 1.4.2 Thermische Zersetzung von Cellulose

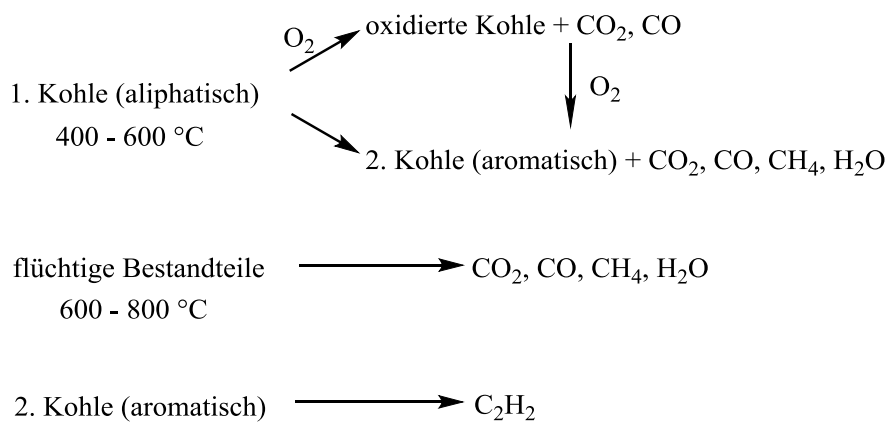
Cellulose und Naturmaterialien wie Holz, Baumwolle und Hanf, in denen die Verbindung **2** in großen Mengen vorkommt, sind wirtschaftlich wichtig. Aus diesem Grund erfolgten viele Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von **2**. Gleichzeitig wurde dabei auch bestimmt, welche Abbauprodukte bei einer Pyrolyse dieser Makromoleküle entstehen.

FAROQ 1991 und PRICE 1997 zeigten, dass es bei der thermischen Zersetzung zwischen 300 bis 400 °C zur Bildung einer aktiven Cellulose-Spezies (Abb. 15, Cellulose\*, ersten Schritt) kommt, die sich dann in flüchtige Bestandteile und aliphatische Kohle weiter zersetzt.<sup>[26,27]</sup>

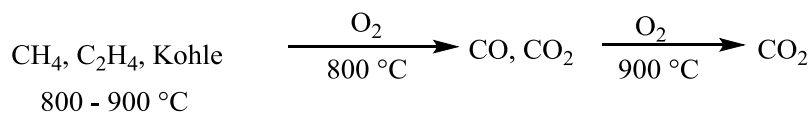
### 1. Schritt



### 2. Schritt



### 3. Schritt



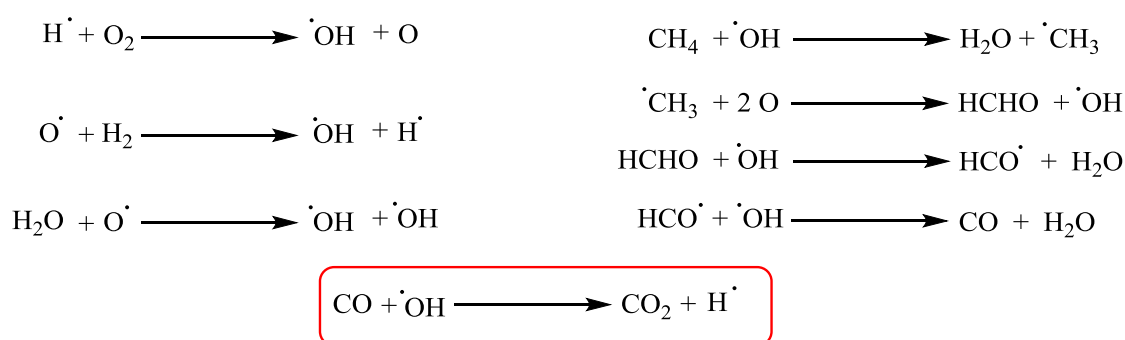
**Abb. 15:** Thermische Zersetzung von Cellulose, nach PRICE 1997.<sup>[27]</sup>

Zusätzlich fand BRADBURY bereits 1979 heraus, dass der Abbau der Cellulose in sauerstoffhaltiger Atmosphäre deutlich schneller abläuft als in einer Inertgasatmosphäre.<sup>[28,29]</sup> Durch den Einfluss von Sauerstoff kommt es weiterhin zur Unterstützung der Bildung flüchtiger Bestandteile (Abb. 15, erster Schritt). Die Bildung der Kohle (aliphatisch) wird dadurch ebenfalls unterstützt.<sup>[30,31]</sup> Im zweiten Schritt der thermischen Zersetzung bei 400 – 600 °C wird die gebildete aliphatische Kohle mit Sauerstoff oxidiert. Es entstehen dabei Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Kohlenmonoxid (CO), die sogenannte oxidierte Kohle (Abb. 15, zweiter Schritt) sowie die aromatische Kohle (2. Kohle). Dieses erfolgt ebenfalls unter Freisetzung von CO<sub>2</sub> und CO. Zusätzlich werden

jedoch noch Methan und Wasser in diesem Schritt freigesetzt. Die im ersten Schritt gebildeten flüchtigen Bestandteile werden bei 600 – 800 °C ebenfalls oxidiert. Auch hier entstehen neben CO<sub>2</sub> und CO Methan und Wasser als weitere Produkte. Im dritten und letzten Schritt kommt es ab einer Temperatur von 800 °C zur vollständigen Oxidation aller freigesetzten Substanzen wie Methan, Ethen und CO. Als letzte Produkte formieren sich CO<sub>2</sub> und Wasser. Aufgrund des hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts sind Naturmaterialien wie Hanf und Holz leicht brennbar. Durch die Verwendung geeigneter Flammschutzmittel kann ein Verbrennungsprozess verhindert werden.

### 1.4.3 Radikalreaktionen im Zuge der Verbrennung

Bei der zuvor beschriebenen Verbrennung von cellulosehaltigen Materialien laufen mehrere Reaktionen ab (Kap. 1.4.1). Daneben laufen noch weitere untergeordnete Zersetzungsprozesse ab. Die Verbrennung erfolgt dabei über eine Radikalkettenreaktion in der Gasphase. Durch die Zufuhr von Wärmeenergie kommt es zur Zersetzung des jeweiligen Materials wie Hanf, Holz und z. B. PP. Dabei werden hochenergetische Wasserstoff- (z. B. aus PP) oder Hydroxylradikale (z. B. aus Cellulose) freigesetzt. Diese können nun mit Luftsauerstoff oder weiteren PP- oder Cellulosemolekülen in einer exothermen Reaktion weiter reagieren (Abb. 16).<sup>[25,32–34]</sup> Durch die Pyrolyse wird ebenfalls Kohlenstoffmonoxid freigesetzt. Dieses setzt sich mit erzeugten Hydroxylradikalen zu Kohlendioxid und weiteren Wasserstoffradikalen um.<sup>[25]</sup>



**Abb. 16:** Ablauf des Radikalkettenmechanismus bei einer Verbrennung.<sup>[25,34]</sup>

Die in diesem Schritt gebildeten Radikale (Abb. 16, roter Rahmen) können nun mit Wasserstoff, der durch Pyrolyse bei der Verbrennung entstanden ist, oder mit Sauerstoff (Abb. 16, links) zu neuen Hydroxylradikalen umgesetzt werden, welche dann wiederum

auf Kohlenmonoxid einwirken. Dieser exotherme Prozess (Abb. 16, roter Rahmen) bewirkt, dass noch mehr Energie freigesetzt wird und der Brand expandieren kann.<sup>[25]</sup> Neben den in Abb. 16 links gezeigten Hauptreaktionen laufen weitere Radikalreaktionen bei einer Verbrennung ab. So kommt es zu Reaktionen der in der Pyrolyse gebildeten Formaldehyd- oder Methanmoleküle mit den Wasserstoff- oder Hydroxylradikalen, sodass neues Kohlenmonoxid und Wasser für die ersten, stark exothermen Reaktionsschritte gebildet werden kann.

## 1.5 Flammschutzmittel (FSM)

Dem Einsatz von Flammschutzmitteln kommt eine immer größere Bedeutung zu, da die Menge an brennbaren Stoffen wie Holz, Baumwolle und Polymere im menschlichen Umfeld stetig ansteigt. So wird durch den wachsenden Komfort die Menge an brennbaren Geweben oft durch entsprechende Polstermöbel erhöht. Auch eine zunehmende Nutzung elektrischer und elektronischer Geräte sorgt für eine deutliche Zunahme der brennbaren Stoffe im urbanen Umfeld. Durch die hohe Zahl von Brandopfern besteht die Notwendigkeit, Brände zu verhindern. So kam es in Europa im letzten Jahrhundert täglich zu 12 Brandtoten und ca. 120 Schwerverletzten.<sup>[35]</sup> Feuer, die zu diesen Opfern führen, entstehen zu 80% in Wohnhäusern und werden häufig durch Unachtsamkeit, wie eine brennende Zigarette, ausgelöst. Kommt es zu einem Brand, sind besonders junge und ältere Menschen gefährdet, da sie sich aufgrund ihres körperlichen Zustandes oft nicht schnell genug retten können.<sup>[35]</sup> Durch den Einsatz von Flammschutzmitteln (FSM) z. B. in Polymeren, die zur Herstellung elektronischer Geräte oder Textilien genutzt werden, ist es möglich, Brände einzudämmen oder sogar ihre Entstehung komplett zu verhindern. Die dafür genutzten chemischen Verbindungen zeichnen sich durch eine große Vielfalt von Einsatzmöglichkeiten aus. Jedoch ist zu beachten, dass das Wort „Flammschutzmittel“ eine Funktion und keine Klasse chemischer Stoffe beschreibt.<sup>[35]</sup>

Die Relevanz von FSM wird deutlich, wenn deren Umsatz betrachtet wird. So wurden 2001 weltweit etwa 9 Mrd. € in Flammschutzmittel investiert.<sup>[25,35]</sup> Davon wurden 2 Mrd. € in Kunststoffen verarbeitet. In Produktionszahlen entspricht das einer Gesamtmenge von 1.2 Mio. t für das Jahr 2001.<sup>[25,35]</sup> Von dieser riesigen Menge wurden 2001 allein in Europa 0.43 Mio. t eingesetzt.<sup>[35]</sup> Im weiteren Verlauf kam es von Jahr zu Jahr zu einer vermehrten

Verwendung von FSM und somit auch zu einer immer größeren Produktion. So wurden im Jahr 2008 weltweit schon 1.8 Mio. t Flammschutzmittel produziert. Von diesen entfielen 11.5% auf phosphorhaltige FSM.<sup>[36,37]</sup> Zu diesem Zeitpunkt wurde davon ausgegangen, dass der Bedarf an diesen Verbindungen von 2008 bis 2014 jährlich um 6.1% ansteigen wird.<sup>[36]</sup> Im Jahr 2013 wurden dann mehr als 2.0 Mio. t FSM produziert und verarbeitet.<sup>[38]</sup> Gleichzeitig wurde der Bedarf an Flammschutzmitteln 2016 auf ca. 2.6 Mio. t geschätzt.<sup>[38]</sup> Somit ist der Bedarf dieser flammenhemmenden Stoffe von 2001 bis 2013 von 1.2 Mio. t um fast 70% auf mehr als 2.0 Mio. t gestiegen. Damit wird deutlich, dass Flammschutzmittel eine sehr große Bedeutung für den Menschen haben und haben werden. Die Notwendigkeit FSM einzusetzen, wird durch die von Bränden verursachten Schäden bestätigt. So wurde 2005 ausschließlich durch Feuer in den USA ein Schaden von 12.9 Mrd. \$ angerichtet. 2008 waren es 17 Mrd. \$ und 2014, durch den Einsatz von flammenhemmenden Mitteln, nur noch 11.6 Mrd. \$.<sup>[39]</sup> Zusätzlich konnte die Zahl der Feuertoten durch die steigenden Nutzung von FSM in den USA von 3.675 auf 3.275 gesenkt und auch die Zahl der entstandenen Brände drastisch verringert werden.<sup>[39]</sup> So kam es 2004 zu 1.602 Bränden und 2014 nur noch zu 1.298 Bränden.<sup>[39]</sup> Aus diesen Zahlen wird sowohl der Bedarf als auch die Notwendigkeit von Flammschutzmitteln sehr deutlich. Des Weiteren geht aus den zuvor genannten Zahlen hervor, dass der zunehmende Einsatz von Flammschutzmitteln den positiven Trend der Reduzierung der Opfer, Kosten und der Brände nach sich zieht.

### **1.5.1 Arten von Flammschutzmitteln und deren Wirkweisen**

Um Brände zu verhindern, stehen seit einigen Jahren viele verschiedene Verbindungen zur Verfügung. So werden FSM in sechs bis neun verschiedene Kategorien eingeteilt. Es wird nach dem wirksamen Element unterschieden. So können chlorierte und bromierte Flammschutzmittel eingesetzt werden. Neben diesen gibt es noch Organophosphor- und Stickstoffverbindungen sowie Borate, die für diesen Zweck herangezogen werden. Dazu kommen noch verschiedene Hydroxide wie Magnesium- und Aluminiumhydroxid. Auch Oxide wie Antimonoxid finden Verwendung.<sup>[25,35]</sup> In Tab. 2 sind die verschiedenen Flammschutzmittel und deren Marktanteile dargestellt. Auffällig dabei ist der große Anteil der Hydroxide an den FSM. Dieser liegt bei nahezu 50% des gesamten Marktes. Neben

diesen FSM gibt es noch weitere, welche auf Graphen und auf Schwefel, die mit Stickstoff kombiniert sind, basieren.<sup>[40,41]</sup>

**Tab. 2:** Arten von Flammenschutzmitteln und ihre europäischen Marktanteile 2001 (basierend auf BEARD 2004).<sup>[35]</sup>

Flammenschutzmittelkategorie	Anteil am Umsatz in [%]
Aluminiumhydroxid	40.0
Chlorparaffine	16.5
Bromierte Verbindungen	11.8
Phosphorverbindungen ohne Halogene	9.7
Chlorierte Phosphorverbindungen	9.1
Antimontrioxid	5.9
Magnesiumhydroxid	4.7
Stickstoffverbindungen (besonders Melamine)	2.1
Borate	0.4

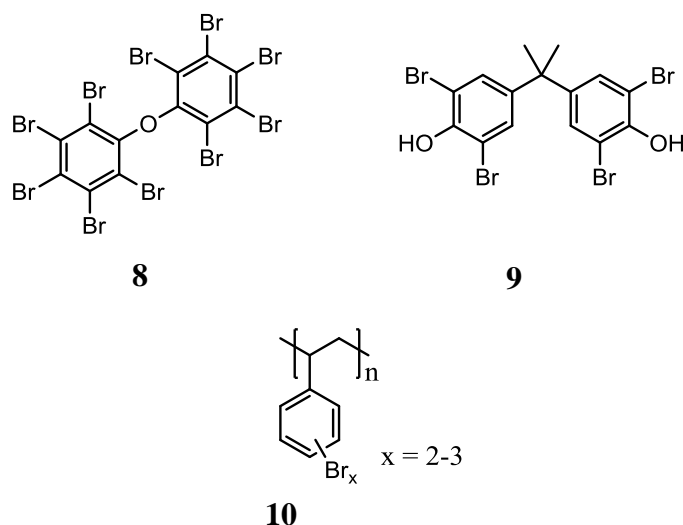
Aufgrund dieser großen Bandbreite chemischer Verbindungen kann für fast jede Anwendung ein geeignetes FSM gefunden werden. Diese greifen dann mit unterschiedlichen Mechanismen in den Brand ein und bringen ihn zum Erliegen. So wird z. B. der im vorherigen Kapitel beschriebene Radikalkettenmechanismus unterbrochen oder die Oberfläche von der Umgebung abgeschottet. Letzteres erfolgt durch die Bildung einer undurchlässigen Schutzschicht. Bei einigen FSM, wie den phosphorhaltigen, kommen beide Mechanismen zum Tragen.

#### 1.5.1.1 Bromierte FSM

Bromierte Flammenschutzmittel haben einen sehr hohen Halogenanteil. Etliche Verbindungen stehen zur Verfügung, so z. B. polybromierte Diphenylether wie **8**, Tetrabrombisphenol A (**9**) oder auch bromierte Polystyrole **10** (Abb. 17).<sup>[35,42–44]</sup> Nachteile dieser FSM sind die bei einem Brand frei werdenden, giftigen bromierten Verbindungen, welche sehr schädlich für die Umwelt sein können. Alle ca. 75 eingesetzten bromierten FSM unterscheiden sich dabei signifikant in ihrer toxikologischen Natur.<sup>[35]</sup> Ein weiterer Nachteil dieser FSM ist ihre Persistenz. Gleichzeitig ist es Lebewesen durch den lipophilen Charakter dieser Verbindungen möglich, diese in ihrem Organismus anzureichern,<sup>[42]</sup> wenn die FSM nicht chemisch gebunden sind. Insbesondere bei der Einbettung in Polymere oder

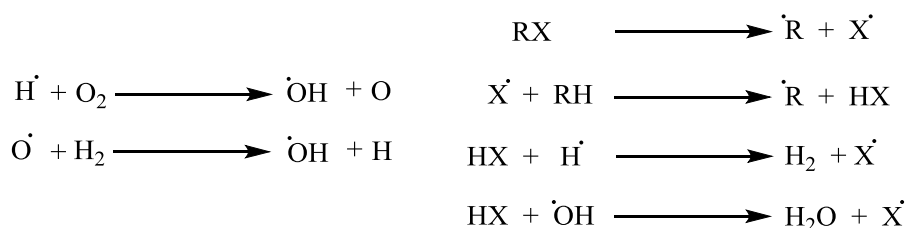


bei einem Einsatz in Textilien ist dies möglich. Da ein Teil dieser Verbindungen nicht kovalent gebunden ist, wird die Umwelt einem größeren Risiko ausgesetzt.



**Abb. 17:** Ausgewählte bromierte FSM. Decabromodiphenylether (**8**), Tetrabromobisphenol A (**9**) und bromiertes Polystyrol (**10**).<sup>[35]</sup>

Das Tetrabromobisphenol A (**9**) beispielsweise, ist eine Verbindung, die aufgrund ihrer Hydroxylgruppen reaktiv ist und somit chemisch in ein entsprechendes Polymer eingebunden werden kann.<sup>[42]</sup> Dieses erfolgt z. B. bei einer Polykondensation über die freien Hydroxylgruppen. Kommt es nun zu einem Brand, werden neben den Wasserstoff- und Hydroxylradikalen (Kap. 1.4.3 und Abb. 18, links) auch Bromradikale gebildet (Abb. 18, rechts).

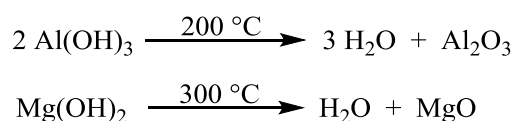


**Abb. 18:** Unterbrechung des Radikalkettenmechanismus bei einem Brand durch den Einsatz bromierter und chlorierter FSM. Dabei ist X = Cl oder Br.<sup>[33,34,44]</sup>

Die gebildeten Chlor- und Bromradikale verbinden sich mit dem wasserstoffhaltigen Material (Hanf, Holz, PP, etc.) zu Halogenwasserstoffverbindungen. Diese reagieren nun mit den entstandenen energiereichen Wasserstoff- und Hydroxylradikalen zu Wasserstoff, Wasser und Halogenradikalen (Abb. 18, rechts). So kommt der Brand durch Unterbrechung des Radikalkettenmechanismus zum Erliegen.<sup>[25,33,34,44]</sup>

### 1.5.1.2 Anorganische oder auch mineralische FSM

Zu den wichtigen anorganischen oder auch mineralischen FSM gehören Metallhydroxide wie Aluminiumhydroxid und Magnesiumhydroxid. Sie haben zusammen einen Anteil von mehr als 45% an allen jährlich verkauften FSM.<sup>[35]</sup> Aluminiumhydroxid hat den Vorteil preiswert zu sein. Gleichzeitig haben die Verbindungen den großen Nachteil, dass sie in Mengen von bis zu 60% dem Polymer zugesetzt werden müssen, um einen effektiven Flammschutz zu erreichen, wobei jedoch die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusst werden.<sup>[35]</sup>



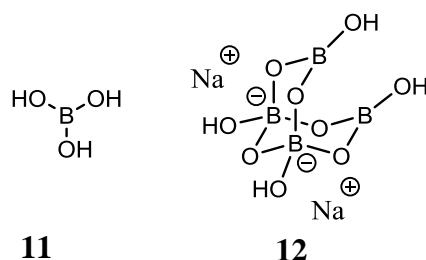
**Abb. 19:** Reaktion von Aluminium- und Magnesiumhydroxid unter Zuführung von Wärmeenergie.<sup>[34,35]</sup>

Die flammenhemmende Wirkung der Metallhydroxide wird durch Abspalten von Wasser beim Erwärmen hervorgerufen (Abb. 19). Es kommt durch das frei werdende Wasser zu einer Verdünnung der Verbrennungsgase und dadurch auch zu einem Löschen des Brandes. Für diese Reaktion wird eine sehr große Energiemenge von bis zu 300 kJ/mol benötigt, was einem Energiebedarf von 1050 kJ/kg entspricht. Diese Energie wird dem System entnommen und es kommt zum Erlöschen des Feuers,<sup>[34,35]</sup> da nicht mehr genügend thermische Energie für ein Weiterführen der Pyrolyse vorhanden ist.

Das Antimontrioxid, wird erst in Verbindung mit halogenierten FSM oder halogenierten Polymeren zum Flammschutzmittel. Es wirkt als Synergist und begünstigt die Bildung von Brom- und Chlorradikalen (Abb. 18).<sup>[35]</sup> Zusätzlich können den Polymeren noch anorganische Zinkverbindungen zugesetzt werden, welche die Verkohlung verstärken und so den Flammschutz begünstigen.<sup>[32,34,35]</sup>

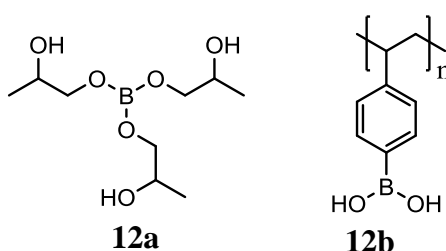
### 1.5.1.3 Borhaltige FSM

Borhaltige Verbindungen werden bisweilen nur zu einem kleinen Teil als FSM eingesetzt. So hatten die Borsäure und Borate 2001 nur einen europäischen Marktanteil von 0.4%,<sup>[35]</sup> was durch ihre Wirkweise erklärt werden kann. Sie wirken im Gegensatz zu den effektiven Phosphor- und Halogenverbindungen nur in der kondensierten Phase. Gleichzeitig sind sie deutlich teurer als Metallhydroxide.<sup>[34,35,45]</sup>



**Abb. 20:** Häufig als FSM genutzte Borverbindungen. Borsäure (links) und Borax (rechts).<sup>[34]</sup>

Als borhaltige FSM werden dabei bevorzugt Borsäure (**11**) oder Borate wie Borax (**12**) verwendet (Abb. 20). Diese bilden durch Hitzeeinwirkung einen glasartigen Überzug auf der Oberfläche und schützen so das Material vor weiterer Oxidation.<sup>[34,45]</sup>



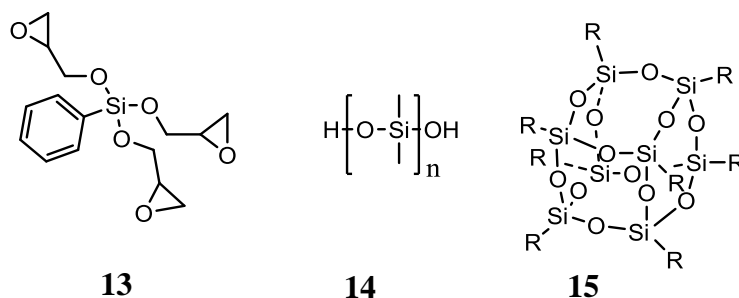
**Abb. 21:** Beispiele für organische Borverbindungen als Flammenschutzmittel, Borsäureester **12a** und borhaltiges Polystyrol **12b**.<sup>[45]</sup>

Neben den anorganischen Borverbindungen können noch organische Boronsäuren **12b** und Boronsäureester **12a** als FSM eingesetzt werden (Abb. 21).<sup>[45]</sup> Zu diesen gehört das über einen mehrstufigen Prozess modifizierte Polystyrol **12b**, welches durch die Boronsäuregruppen vor Flammen geschützt ist.<sup>[45]</sup>

#### 1.5.1.4 Siliciumhaltige FSM

Siliciumverbindungen stellen gleichermaßen einen wichtigen Teil der FSM dar. Sie wirken wie die Phosphorverbindungen in der Gas- und in der kondensierten Phase, primär jedoch in der kondensierten Phase und unterstützen dort die Verkohlung. Sie bilden eine glasartige Schicht auf der Oberfläche, welche den Verbrennungsprozess stoppt.<sup>[45,46]</sup> Die wichtigsten siliciumhaltigen Verbindungen sind die Silane und Siloxane (Abb. 22). Bei den Siloxanen wird zwischen linearen **14** und Silsesquioxanen **15** unterschieden. Auch hier gibt es eine sehr große Anzahl an Verbindungen, welche für den Flammenschutz von Polymeren genutzt werden. Eine Verwendung bei Holz ist hingegen neu. Ein Teil trägt reaktive Gruppen, wie

Epoxid- **13**, Amino- oder Vinylgruppen, die kovalent im Polymer eingebunden werden. So wird ein dauerhafter Flammsschutz gewährleistet.<sup>[45]</sup>

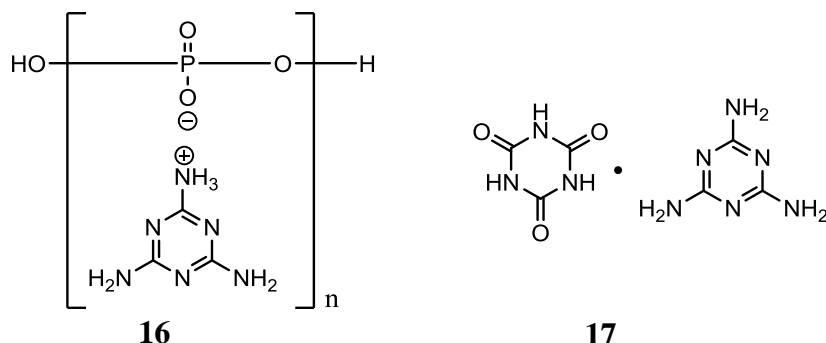


**Abb. 22:** Beispiele für siliciumhaltige FSM, Siloxan **13**, Polysiloxan **14** und Silsesquioxane **15**.<sup>[45]</sup>

Einen großen Anteil an siliciumhaltigen FSM stellen die Silsesquioxane **15** dar, welche auf vielfältigste Weise modifiziert werden können.<sup>[45]</sup> Substituenten an Silsesquioxanen können für das gewünschte Einsatzgebiet angepasst werden. So ist es möglich, dass sie einen oder mehrere Reste z. B. eine Epoxidgruppe, eine Amino-, eine Nitril- oder eine Alkoholfunktionalität tragen. Es kann auch ein endständiges Olefin hergestellt werden, um diese Silsesquioxane als Comonomer in Polymere einzubringen.<sup>[45]</sup>

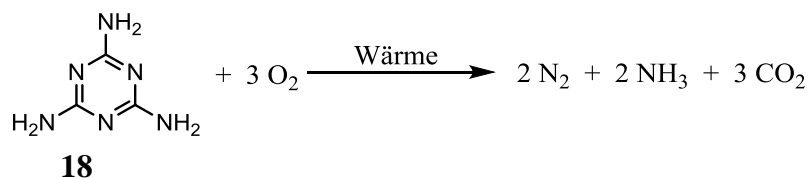
#### 1.5.1.5 Stickstoffhaltige FSM

Die stickstoffhaltigen Flammsschutzmittel stellen mit etwa 3% Marktanteil lediglich einen kleinen Teil der genutzten FSM dar.<sup>[47]</sup> Sie werden primär als Zusatz in Polyurethanen oder Polyamiden wie Perlon (PA6 und PA66) und Polybutylenterephthalat (PBT) eingesetzt. Ein vielfach genutzter Baustein der stickstoffhaltigen FSM basiert auf Melamin. Eingesetzt werden Melaminpolyphosphat (**16**) und Melamincyanurat (**17**) (Abb. 23).<sup>[25,34,47]</sup>



**Abb. 23:** Beispiele für stickstoffbasierte FSM, Melaminpolyphosphat (**16**) und Melamincyanurat (**17**).<sup>[25,47]</sup>

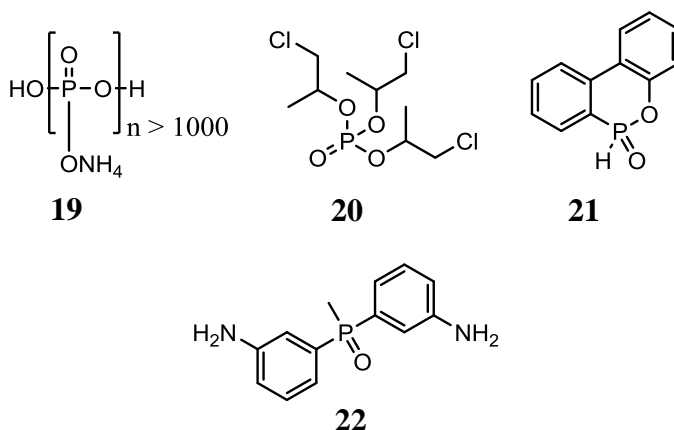
Kommt es zu einem Brand, erfolgt unter Zufuhr von Sauerstoff die Zersetzung der Melaminverbindungen zu Ammoniak, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid (Abb. 24). Diese Gase werden in großen Mengen freigesetzt und verdünnen die brennbaren Gase so intensiv, dass ein Erlöschen des Brands eintritt.<sup>[25]</sup>



**Abb. 24:** Zersetzung von Melamin unter Wärmezufuhr in Stickstoff, Ammoniak und Kohlendioxid.<sup>[25]</sup>

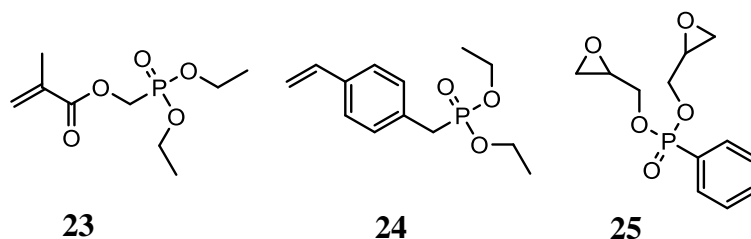
#### 1.5.1.6 Phosphorhaltige FSM

Neben den halogenierten, anorganischen und anderen FSM gibt es auch die phosphorhaltigen Flamschutzmittel. Sie stellen mit 20% (2007) einen recht großen Anteil der hergestellten FSM dar, wobei sie sowohl halogeniert als auch halogenfrei sein können.<sup>[48]</sup> Damit bilden sie nach den Metallhydroxiden die zweitgrößte Gruppe.<sup>[48]</sup> Bei diesen Mitteln wird zusätzlich zwischen den organischen wie dem Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (**20**) und dem Bis(3-aminophenyl)(methyl)phosphin-oxid (**22**) und den anorganischen phosphathaltigen Verbindungen, wie dem Ammoniumpolyphosphat (**19**) unterschieden. Eines der bekanntesten organischen FSM ist das 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO, **21**); es wird als kommerzielles FSM in Polyestern verwendet. Auf Grund seiner hohen Effektivität bei einer geringen Beladung von nur 0.3 – 0.7% ist **21** besonders beliebt (Abb. 25).<sup>[49,50]</sup> Dabei werden viele dieser FSM in das Polymer eingebettet, aber nicht chemisch an das Material gebunden.



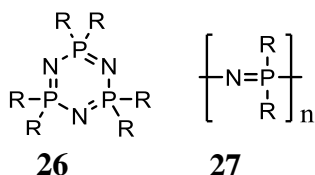
**Abb. 25:** Ausgewählte Beispiele für phosphorhaltige FSM, Ammoniumpolyphosphat (**19**), Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (**20**), 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO, **21**), Bis(3-aminophenyl)(methyl)-phosphinoxid (**22**).<sup>[35,45,49]</sup>

Dies hat zur Folge, dass ein dauerhafter Schutz nicht gewährleistet ist.<sup>[33,45,48,49]</sup> Durch eine geeignete Wahl der phosphorhaltigen FSM können sie auch als Comonomer (z. B. **23**, **24**, **25**, Abb. 26) bei der Polymerisation genutzt werden. So werden sie kovalent gebunden, wodurch ein dauerhafter Schutz gewährleistet ist.<sup>[33,45]</sup>



**Abb. 26:** Beispiele für phosphorhaltige Comonomere zur Herstellung flammenhemmender Polymere.<sup>[45]</sup>

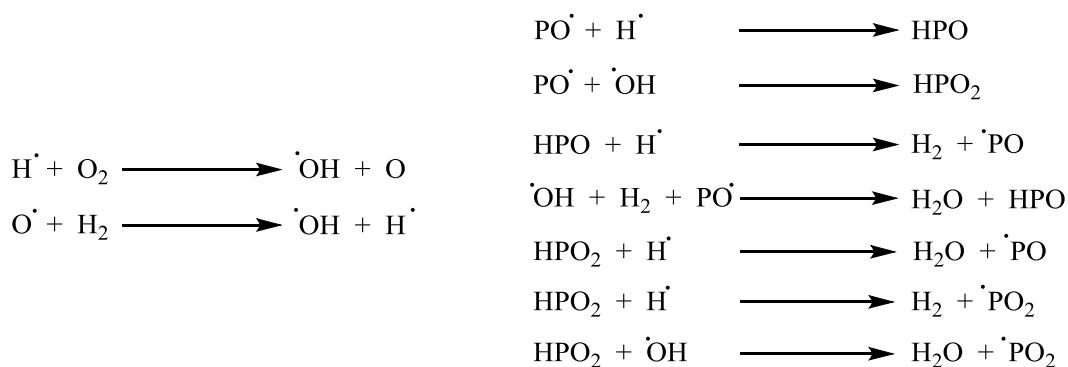
Des Weiteren können, zusätzlich zu diesen Verbindungen, auch kombinierte Verbindungen aus Phosphor und Stickstoff hergestellt und genutzt werden. Zu diesen Verbindungen zählen die Phosphazene, welche in cyclische **26** und Polyphosphazene **27** unterteilt werden (Abb. 27). Durch die Valenzen am Phosphor können die Phosphazene in einem weiteren Schritt noch modifiziert und an ihren Einsatzbereich individuell angepasst werden.<sup>[45]</sup>



**Abb. 27:** Grundstruktur der cyclischen Phosphazene **26** und linearen Polyphosphazene **27**.<sup>[45]</sup>

Die Phosphorverbindungen bieten eine große Bandbreite verschiedener Verbindungen und somit auch einen weiten Einsatzbereich. Sie können zum Schutz unterschiedlicher künstlicher Polymere, Baumwolle, Holz und vielem mehr eingesetzt werden.

Die Effektivität dieser Verbindungen ist im Phosphor und seinem Wirkmechanismus bei einem Brand begründet. Phosphor und seine Verbindungen wirken sowohl physikalisch als auch chemisch gegen einen Brand. Die chemische Wirkung liegt wie bei den Halogenverbindungen bei der Unterbrechung des Radikalkettenmechanismus. Dabei werden durch Reaktion phosphorhaltiger Radikale wie  $\text{PO}^\cdot$ ,  $\text{PO}_2^\cdot$  und  $\text{OHPO}^\cdot$  mit den reaktiven Wasserstoff- und Hydroxylradikalen nicht brennbare Verbindungen gebildet (Abb. 28). Diese scheiden sich u.a. auch auf der Oberfläche ab.<sup>[25,32,33,47,51–53]</sup>



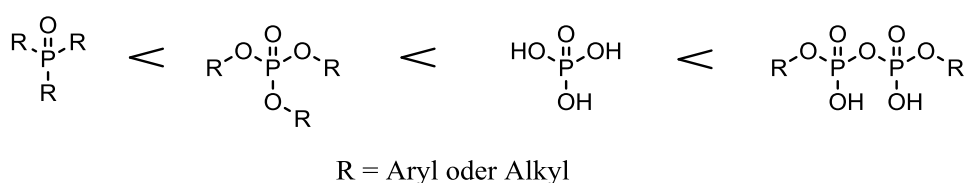
**Abb. 28:** Bei einem Brand entstehende Radikale (links) und die Unterbrechung des Radikalkettenmechanismus durch phosphorhaltige Radikale (rechts), welche bei einem Brand mit phosphorhaltigen FSM entstehen.<sup>[25,32,33,47,52,53]</sup>

Zusätzlich werden bei Phosphorverbindungen während eines Brandes Phosphoroxide gebildet. Diese reagieren mit dem in der Pyrolyse gebildeten Wasser zu Polyphosphorsäuren und lagern sich auf der Oberfläche des Materials ab, wodurch sie verschlossen wird (physikalische Wirkung). Somit wird die Zufuhr von weiterem brennbarem Material gestoppt und der Brand verhindert.<sup>[47]</sup>

### 1.5.2 Abhängigkeit des Flammshutzes von der Struktur der Phosphorverbindung und dem zu schützenden Material

Phosphorverbindungen weisen gute bis sehr gute flammenhemmende Eigenschaften auf. Aus diesem Grund werden diese zunehmend häufiger als FSM eingesetzt.<sup>[54–57]</sup> Auch werden die halogenhaltigen Flammshutzmittel zum Teil gegen die Phosphorverbindungen ausgetauscht, da deren Abbauprodukte bei der Pyrolyse weniger schädlich sind.<sup>[54]</sup> Jedoch

ist nicht jede Phosphorverbindung, die in das Material eingebracht wird, gleich gut dafür geeignet.<sup>[54]</sup> Im Fall von Cellulose wird durch die Phosphorverbindungen die Pyrolysetemperatur stark herabgesetzt. Dabei werden bevorzugt nicht brennbare Bestandteile aus der Cellulose freigesetzt, sodass die eigentliche Zersetzung/Pyrolyse des Materials nicht erfolgen kann. Diese flammenhemmende Wirkung von Phosphorverbindungen auf Cellulose ist dabei stark von der chemischen Struktur des eingesetzten Mittels abhängig.<sup>[54]</sup> So weisen Phosphinoxide bei Cellulose nur dann einen guten Flammenschutz auf, wenn diese in verhältnismäßig hohen Konzentrationen im Material vorhanden sind (Abb. 29).<sup>[54]</sup>



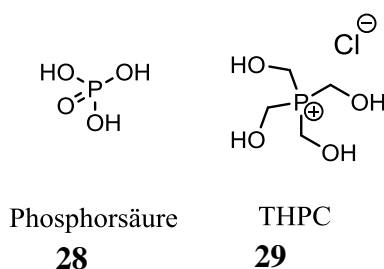
Zunahme der flammenhemmenden Wirkung bei Cellulose

**Abb. 29:** Abhängigkeit der flammenhemmenden Wirkung bei Cellulose von der chemischen Struktur der eingesetzten Phosphorverbindungen; Abbildung nach EINSELE 1976.<sup>[54]</sup>

Aus den Untersuchungen von EINSELE 1976 geht hervor, dass die thermisch weniger stabilen Polyphosphorsäuren und Phosphorsäuren einen deutlich besseren Schutz bei cellulosebasierten Materialien zeigen als die thermisch stabilen Phosphinoxide. Diese Säuren sorgen für eine Herabsetzung der Pyrolysetemperatur und begünstigen somit den Flammenschutz, da nicht brennbare Bestandteile wie Oxide und Wasser leichter freigesetzt und auf der Oberfläche abgelagert werden.<sup>[54]</sup>

Neben dem natürlichen Polymer Cellulose können die phosphorhaltigen Flammenschutzmittel auch zum Schutz synthetischer Polymere wie PP und Fasern (Polyester- o. Acrylnitrilfasern) eingesetzt werden.<sup>[54,57]</sup> Auch hier zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der flammenhemmenden Wirkung von der Struktur und der Zusammensetzung des Polymers. So werden bei PP 24.0% Phosphorsäure (**28**) benötigt, um eine selbstverlöschende Eigenschaft zu erreichen. Dieses entspricht einem relativen Phosphorgehalt von 7.6%. Wird hingegen das Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid (THPC, **29**) genutzt, reichen schon 12.3% aus, um die gewünschte Wirkung zu erzielen. Dieses entspricht einem Phosphorgehalt von „nur“ 1.9%.





**Abb. 30:** Struktur von den Flammenschutzmitteln Phosphorsäure (**28**) und Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid (**29**).

So werden für einen selbstverlöschenden Effekt mit Phosphorsäure (**28**) bei Cellulose etwa 5% der Säure benötigt (Abb. 30). Dieses entspricht einem Phosphorgehalt von 1.6%.<sup>[54]</sup> Wird **29** verwendet, müssen 20 % der Verbindung eingesetzt werden, um den gewünschten Effekt zu erreichen. Diese Menge an **29** ist mit einem Phosphorgehalt von 3.3% gleichzusetzen.<sup>[54]</sup>

Für Polymere, bei denen es zu einer Dehydratisierung während der Pyrolyse kommt (z. B. Cellulose), sind solche Phosphorverbindungen sehr gut geeignet, die aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts die Dehydratisierung unterstützen.<sup>[54]</sup> Zu diesen zählen unter anderem Polyphosphorsäuren sowie verschiedene Phosphorsäuren. Wird der Sauerstoffgehalt der Phosphorverbindung verringert, sinkt auch die flammenhemmende Wirkung bei Cellulose. Bei Polymeren wie Polypropylen, bei denen keine Dehydratisierung stattfinden kann, sind die zuvor genannten Säuren ungeeignet. Hier eignen sich besonders Phosphorverbindungen mit einem geringen Sauerstoffgehalt direkt am Phosphoratom deutlich besser.<sup>[54]</sup> Die flammenhemmende Wirkung ist bei phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln somit signifikant von der Struktur und dem Zersetzungsmechanismus des zu schützenden Polymers abhängig.

## 1.6 Hanffaserverstärkte Polymere - Naturfaserverstärkte Kunststoffe (NFK)

Naturfaserverstärkte Kunststoff (NFK) sind kurz nach der Entwicklung der ersten Polymere zu Beginn des 20. Jahrhunderts entstanden. So wurde Anfang des letzten Jahrhunderts von BAEKELANDT das Bakelit entwickelt.<sup>[58]</sup> In den folgenden Jahren kam es zur Erforschung verschiedener Polymere. Da diese jedoch nicht mit den gewohnten Eigenschaften der bekannten Materialien wie Stahl oder Keramik mithalten konnten, wurden die Polymere mit Fasermaterial versetzt. Es kam zur Herstellung erster

faserverstärkter Polymere. Auch BAEKELANDT verstärkte sein Phenolharz mit Baumwolle und erhielt so ein verbessertes Material. Im weiteren Verlauf des 20. Jahrhunderts wurden verschiedene faserverstärkte Polymere kreiert. Es wurden in den 1930er Jahren die Glasfaserkomposite und in den 1960er Jahren die Carbonfaserkomposite konstruiert. Erst mit dem Beginn des 21. Jahrhunderts kam es jedoch zur großtechnischen zivilen Anwendung dieser Kompositmaterialien.<sup>[59]</sup> Auf der Suche nach umweltfreundlichen und abbaubaren Substanzen kam es zum Ende des 20. Jahrhunderts zur Wiederentdeckung der naturfaserverstärkten Polymere. Denn schon HENRY FORD nutzte hanffaserverstärkte Polymere für den Automobilbau. Mit der Entwicklung von Glas- und Carbonfaserkompositen waren Naturfasern etwas in Vergessenheit geraten.<sup>[13,59,60]</sup> Mit der Nutzung von günstigen und biologisch abbaubaren Naturfasern wie Hanf, Flachs und Sisal könnten Kosten gespart und die Umwelt geschützt werden.<sup>[60,61]</sup>

Heutzutage sind Hanffasern nach Sisal die am meisten genutzten Fasern, die in Thermoplasten wie Polypropylen und Polyethylen eingebaut werden, um die thermischen und mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Durch den Einsatz von unmodifizierten Hanffasern kann die Biegefestigkeit und das E-Modul von Polypropylen erhöht werden, jedoch nicht seine Zugfestigkeit. Mit der geeigneten chemischen Modifizierung der Fasern können jedoch alle drei Eigenschaften positiv beeinflusst werden.<sup>[62,62–64]</sup> Durch die Verwendung von mit Haftvermittlern wie dem Maleinsäureanhydrid gepfropftem Polypropylen (MAPP) können die Haftung zwischen dem unpolaren Polymer und den polaren Fasern sowie die mechanischen Eigenschaften verbessert werden.<sup>[61,65,66]</sup> Daneben wurden in der Literatur noch weitere Verfahren beschrieben. Zu diesen zählten die Behandlung mit Natronlauge, um u.a. die Oberfläche der Fasern aufzurauen.<sup>[67]</sup> Zur Verbesserung der Faser-Matrix-Haftung können beispielsweise die Silanierung, die Acetylierung oder aber eine Plasmabehandlung herangezogen werden.<sup>[68]</sup>

Hanf- und Flachsfaserkomposite sind heutzutage aufgrund ihrer guten mechanischen Eigenschaften sehr beliebt, da sie neue Möglichkeiten bei dem Design und der Fertigung bieten. So können mit diesen Fasern sowohl die Optik als auch die Haptik verbessert werden, wobei es eine große Rolle spielt, ob die Fasern vor der Kompositherstellung gewoben oder nicht gewoben werden. Einsatz finden diese Komposite seit Jahren im Automobilbau, in der Herstellung von Fahrrädern, Angelruten, Surfbrettern und Wurfarmen für den Bogensport. Aber auch Designmöbel wie Stühle, Lampen und Tische

werden aus diesen Werkstoffen hergestellt.<sup>[59]</sup> Diese vielfältigen Naturfaserkomposite lassen sich leicht und mehrfach recyceln. Bei den vielen durchgeführten Recyclingprozessen konnte von RAMZY gezeigt werden, dass die mechanischen Eigenschaften nach etwa zwei bis acht Zyklen noch ansteigen. Erst danach werden diese durch den Prozess wieder geringer.<sup>[69]</sup> So ist das Wiederverwenden der Komposite besonders vorteilhaft.

## 1.7 Modifizierung von Hanf und Holz

Die Naturmaterialien Hanf und Holz haben den großen Vorteil, dass sie biologisch abbaubar sind und somit ihre Verwendung umweltfreundlich ist. Äußere Umwelteinflüsse wie Regen, Eis, Schnee oder Feuer begünstigen dabei die Zersetzung beider Materialien. Diese Zersetzung kann sehr schnell und vor dem geplanten Nutzungsende erfolgen. Deshalb ist oft eine Behandlung mit Stoffen notwendig, die die Lebensdauer und die Beständigkeit der Materialien verbessern. Dieses kann durch einfaches Aufbringen oder Tränken mit einem schützenden Stoff wie Öl erfolgen. Ein weiterer und sehr effektiver Weg ist die chemische Modifizierung beider Baustoffe, da sie einen langfristigen Schutz aufgrund des kovalent gebundenen Reagenzes gewährleisten.

### 1.7.1 Modifizierung von Hanf

Für die chemische Modifizierung von Hanffasern können verschiedene Substanzen genutzt werden, die dem Material verbesserte oder sogar neuartige Eigenschaften verleihen sollen. So können die Hanffasern (**30**) durch die Funktionalisierung mit Silanen **31** und **33**, wie von RACHINI beschrieben hydrophobisiert werden (Abb. 31, 32).<sup>[70]</sup>

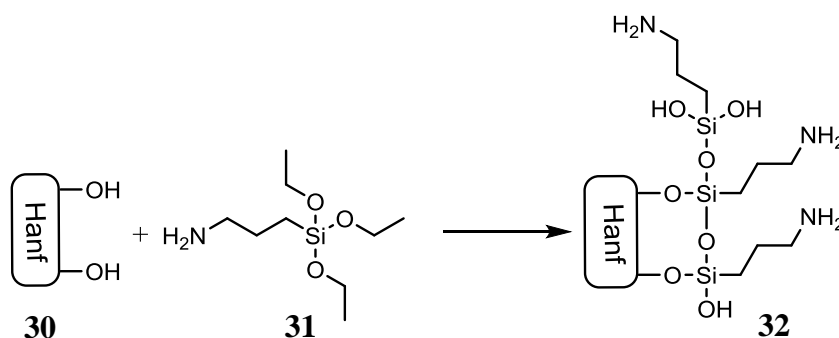


Abb. 31: Modifizierung von Hanf mit Aminopropyltriethoxysilan (**31**).<sup>[70]</sup>

Dadurch wird die Wasseraufnahme verringert und so ein Fäulnisprozess verhindert. Die Hanffasern besitzen infolgedessen eine längere Nutzungsdauer.

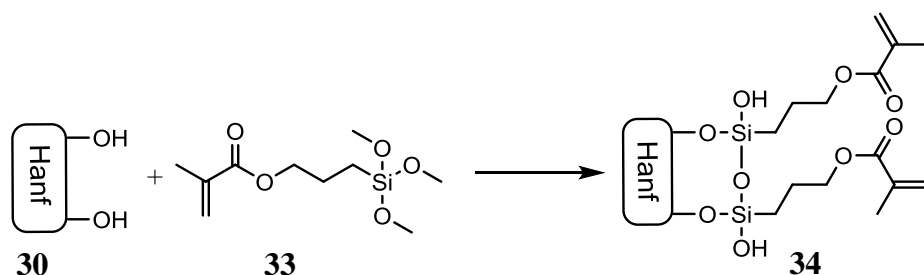


Abb. 32: Modifizierung von Hanf mit Methacryloxypropyltrimethoxysilan (33).<sup>[70]</sup>

Neben dieser Möglichkeit der Modifizierung von Fasern gibt es noch weitere Verfahren, um die Eigenschaften des natürlichen Materials Hanf zu verbessern. Zu diesen gehört die von GEORGE beschriebene Methode, bei der die Funktionalisierung mit verschiedenen substituierten aromatischen Sulfonsäurechloriden, wie z. B. 35, erfolgt (Abb. 33). Dadurch werden die thermischen Eigenschaften, die Oberflächenstruktur, die Rauigkeit und die Polarität verbessert und die Anwendung in Hanffaserkompositen erweitert bzw. erleichtert.<sup>[71]</sup>

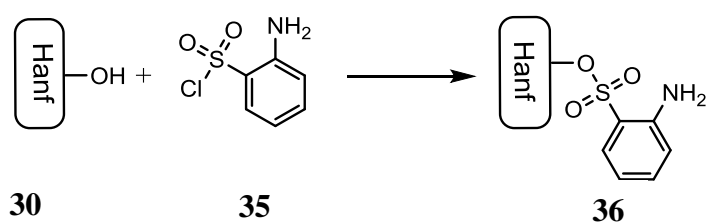
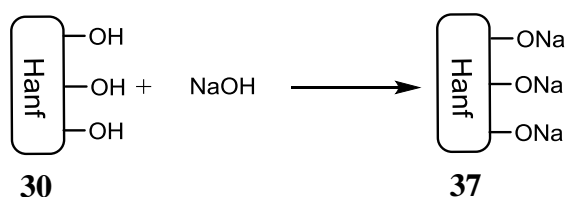


Abb. 33: Modifizierung von Hanf nach GEORGE mit einem Aminosulfonsäurechlorid 35.<sup>[71]</sup>

Eine weitere Möglichkeit zur Modifizierung von Hanf wurde von MWAIKAMBO beschrieben. Bei dieser wird das Material mit Natronlauge versetzt. Die Alkalisierung, die bevorzugt in der Textilindustrie eingesetzt wird, ist die Umsetzung der Cellulose zum Alkalisalz und die Herstellung einer rauen Oberfläche sowie die Entfernung von Lignin, Pektinen und wachsartigen Substanzen aus den Fasern.<sup>[72]</sup> Pektine werden industriell als Geliermittel verwendet und gehören ebenfalls zu den Polysacchariden.



**Abb. 34:** Alkalisierung von Hanf mit NaOH zur Entfernung von Verunreinigungen und zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften.<sup>[72]</sup>

Weiterhin werden Verunreinigungen, z. B. Wachse und Öle entfernt sowie die Mikrostruktur der Fasern verändert. Dieses und das Natriumsalz der Cellulose erleichtern zum einen ein mechanisches Verflechten und zum anderen das Anbinden von Harzen und Farbstoffen. Ein Nachteil dieser Methode ist dagegen die Depolymerisation der Cellulose, welche zu einem teilweisen Verlust der mechanischen Eigenschaften führen kann.<sup>[72]</sup> Zusätzlich zu Hanf lassen sich auch Fasern wie Sisal, Jute, Ramie und Kapok auf diese Weise modifizieren.<sup>[72]</sup> Hervorzuheben sind dabei die Ramiefasern, da diese neuerdings zum Flammenschutz mit Metallionen (Kupfer oder Zink) dotiert wurden.<sup>[73]</sup>

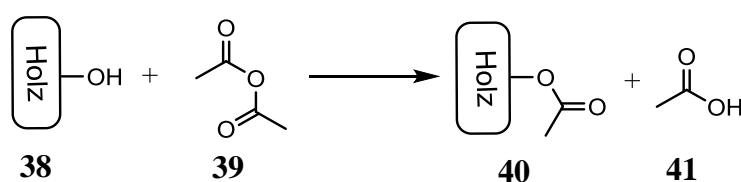
### 1.7.2 Modifizierung von Holz

Holz kann auf vielfältige Weise vor Verwitterung geschützt werden. Durch eine thermische oder chemische Modifizierung können Eigenschaften wie Hydrophobität, Dimensionsstabilität, Biegefestigkeit und weitere sowohl positiv wie langfristig beeinflusst werden. Zusätzlich kann das Holz durch Imprägnierung mit verschiedenen Wachsen oder Ölen auch von äußeren Einflüssen abgeschirmt werden.

**Thermische Modifizierung:** Die thermische Modifizierung mit dem PLATO PROZESS, welcher u.a. von der niederländischen Firma PLATO-INTERNATIONAL angewendet wird, erfolgt bei Drücken von 2.0 – 10.0 bar und bei Temperaturen von 120 – 180 °C in einer Sattedampf-atmosphäre wobei das PLATO<sup>®</sup>-Holz hergestellt wird.<sup>[74]</sup> Dadurch kann das statische Elastizitätsmodul um 14% und die Biegefestigkeit um 15% gesteigert werden. Gleichzeitig wird ein vergrößertes Quellresistenzvermögen des Splintholzes von 60% und des Kernholzes von 52% erreicht.<sup>[74]</sup> Somit können einige mechanische Eigenschaften auf eine leicht zugängliche Art und Weise positiv beeinflusst werden. Neben diesem Prozess gibt es noch weitere thermische Prozesse, um Holz zu konservieren und zu modifizieren, wie den THERMOWOOD PROZESS. Bei diesem wird das gewonnene Holz einem bestimmten Temperaturprogramm unterzogen. Im ersten Schritt wird das Material bei Temperaturen

über 80 °C getrocknet. Daran schließt sich eine schnelle Erhöhung auf 100 °C und eine langsame Steigerung auf 130 °C an. Bei einer Restfeuchte von nahezu 0% erfolgt je eine zwei- bis dreistündige Behandlung bei 180 sowie 215 °C. Nach dem Abkühlen wird eine Restfeuchte von 4 – 7% eingestellt. Im Jahr 2007 wurden auf diese Weise ca. 80.000 m<sup>3</sup> behandeltes Holz produziert.<sup>[75]</sup> Weitere industrielle Prozesse, zur thermischen Behandlung von Holz sind u.a. der RECTIFICATION PROZESS und der OIL HEAT TREATMENT Prozess der Firmen BOIS PERDURE und MENZ HOLZ.<sup>[76]</sup>

**Chemische Modifizierung:** Die chemische Modifizierung, dient dem Schutz des Materials Holz vor äußeren Umwelteinflüssen und generell der Eigenschaftsverbesserung. Erste Anfänge der chemischen Holzmodifizierung erfolgten im Jahr 1928. Von FUCHS wurde zu diesem Zeitpunkt die Acetylierung von Kiefernholz mit Essigsäureanhydrid (**39**) beschrieben (Abb. 35).<sup>[77]</sup> Im selben Jahr erfolgte von HORN und SUIDA die Modifizierung von Buchenholz auf die gleiche Weise (Abb. 35).<sup>[77–79]</sup> Der Vorteil dieser chemischen Behandlung ist eine Verringerung des Wassergehalts und eine Veränderung des Anti-Schwellungswerts auf 60%. Durch die Acetylierung mit den Anhydriden der Essigsäure, Acetanhydrid und Keten, konnte die Widerstandsfähigkeit des Holzes gegen Termiten und Mikroorganismen wie Bakterien und Pilze gesteigert werden.<sup>[75]</sup> Mit diesem Modifizierungsprozess wurden ab 2007 größere Mengen (ca. 30.000 m<sup>3</sup> pro Jahr) von acetyliertem Holz von der Firma TITAN WOOD hergestellt und unter dem Namen ACCOYA<sup>®</sup> vertrieben. Ab 2009 wurde eine gesteigerte Produktion auf 40.000 m<sup>3</sup> jährlich angestrebt und auch erreicht.<sup>[80]</sup>



**Abb. 35:** Acetylierung von Holz. Kommerziell acetyliertes Holz **40** wird unter dem Namen ACCOYA<sup>®</sup> vertrieben.<sup>[19,75]</sup>

Ein Nachteil dieser Methode ist ihre geringe Atomökonomie. Bei der Modifizierung wird für jeden angebundenen Acetylrest ein Molekül Essigsäure freigesetzt, welches anschließend bei 100 – 130 °C im Vakuum entfernt wird.<sup>[75]</sup> Eine andere Möglichkeit der Acetylierung ist die Reaktion mit Acetylchlorid (**42**) (Abb. 36). Hierbei kommt es ebenfalls zur Bildung des acetylierten Holzes, jedoch wird als Nebenprodukt HCl

freigesetzt, welches jedoch die Holzmatrix schädigen kann und aus diesem Grund sorgfältig entfernt werden muss.<sup>[19]</sup>

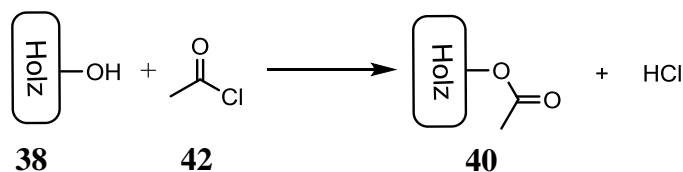


Abb. 36: Acetylierung von Holz (38) mit Acetylchlorid (42).<sup>[19]</sup>

Neben der Acetylierung kann Holz auch mit 1,3-Dimethylol-4,5-dihydroxyethylharnstoff (DMDHEU, 43, Abb. 37) modifiziert werden. Schon 1973 wurde diese Verbindung genutzt, um Baumwollstoffe knitterfrei zu machen. Im weiteren Verlauf der Forschung wurde ab 1987 auch erstmals Massivholz im kleinen Maßstab verändert. Zuerst findet die Imprägnierung mit einer wässrigen Lösung des Derivats 43 und einer Lewissäure als Katalysator statt. Anschließend wird die restliche Lösung entfernt, und es erfolgt die eigentliche Anbindung bei Temperaturen von mehr als 100 °C.

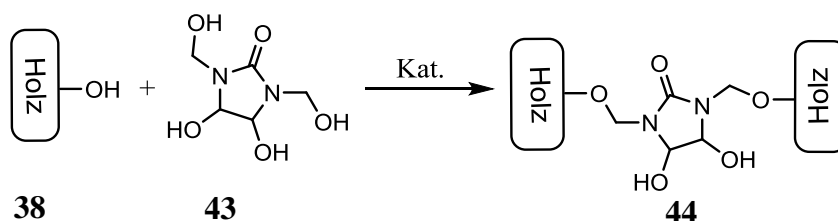


Abb. 37: Modifizierung von Holz mit 1,3-Dimethylol-4,5-dihydroxyethylharnstoff (DMDHEU, 43).<sup>[75]</sup>

Aufgrund der herrschenden Temperaturen wird das Holz währenddessen getrocknet.<sup>[80]</sup> Bei höheren Temperaturen kommt es zur Vernetzung durch das zuvor einfach gebundene Reagenz. Die Vermarktung des so modifizierten Holzes erfolgt unter dem Namen BELMADUR®.<sup>[75,80]</sup> Durch eine entsprechende Modifizierung mit dem Harnstoffderivat 43 wird z. B. die Benetzbarkeit mit wasserbasierten und nicht wasserbasierten Coatings aufgrund der in 44 zusätzlich eingeführten OH-Gruppen deutlich verbessert. Dieses erleichtert anschließend die Verarbeitbarkeit bei der Herstellung von Leimhölzern oder Verbundwerkstoffen. Gleichzeitig werden noch einige mechanische Eigenschaften wie die BRINELL-Härte, Scherfestigkeit und Dimensionsstabilität verbessert.<sup>[75,80,81]</sup>

Neben diesen beiden wichtigen und industriell gebräuchlichen Modifizierungen gibt es noch viele weitere. Zu diesen gehört auch die Umsetzung mit verschiedenen Epoxiden (Abb. 38, 45). Bei dieser Reaktion kommt es zum Aufbau einer Etherbindung zwischen

dem Reagenz **45** und dem Holz durch Öffnung des Epoxids. Das führt zur Bildung einer neuen Hydroxylgruppe, welche mit weiteren Epoxiden reagieren kann. Stark basische oder saure Bedingungen, die Epoxide zur Ringöffnung bewegen, führen im Holz allerdings zu einer Strukturveränderung und sind daher für eine Modifizierung nicht geeignet. Stattdessen wird die Funktionalisierungsreaktion mit Ethylenoxid bei 93 °C, 3 bar und Triethylamin als Katalysator durchgeführt. Diese Reaktion wurde erstmals 1963 von McMILLAN beschrieben (Abb. 38, R = H).<sup>[19]</sup>

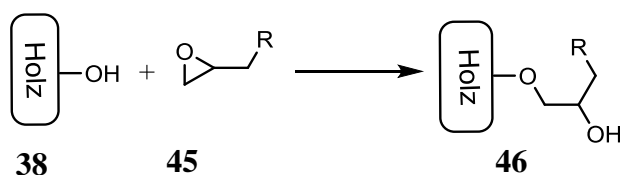


Abb. 38: Modifizierung von Holz mit Epoxiden **45**.<sup>[19]</sup>

Neben Ethylenoxid gelingt die Reaktion ebenfalls mit Propylenoxid und Butylenoxid.<sup>[19]</sup>

Ein weiteres Verfahren zur chemischen Modifizierung von Holz ist die Umsetzung mit cyclischen Anhydriden wie Bernsteinsäureanhydrid (Abb. 39, **47**). Vorteil dieser Reaktion ist ihre Atomökonomie, da kein Nebenprodukt gebildet wird. Weiterhin kann hier eine zweite Veresterung herbeigeführt werden, sodass eine Quervernetzung möglich wird. Diese sorgt für bessere mechanische Eigenschaften und eine optimierte Dimensionsstabilität.<sup>[19]</sup>

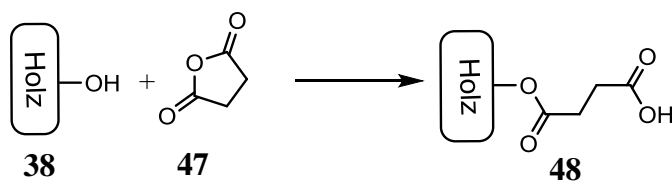


Abb. 39: Modifizierung von Holz mit cyclischen Anhydriden wie dem Bernsteinsäureanhydrid (**47**).<sup>[19]</sup>

Auch bei dieser Reaktion (wie in Abb. 39 gezeigt) können noch weitere cyclische Anhydride wie z. B. das Maleinsäureanhydrid (**47**) zur Modifizierung erfolgreich genutzt werden.<sup>[19]</sup>

Zusätzlich zu all diesen Methoden gibt es noch ein vergleichsweise neues, schonendes und sehr vielfältiges Verfahren zur chemischen Modifizierung von Holz. Es wurde 2009 von NAMYSLO und KAUFMANN entwickelt.<sup>[82]</sup> Bei dieser Methode werden Carbonsäuren an die Bestandteile Cellulose, Lignin und Hemicellulose durch eine Veresterung kovalent



angebunden. Durch die Nutzung von 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierten Carbonsäuren (Abb. 40) kann die Veresterung bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zwischen 5 °C und 120 °C in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) mit 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP) und Triethylamin im leicht basischen Milieu durchgeführt werden. Dies hat wiederum positive Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des Materials.<sup>[82,83]</sup>

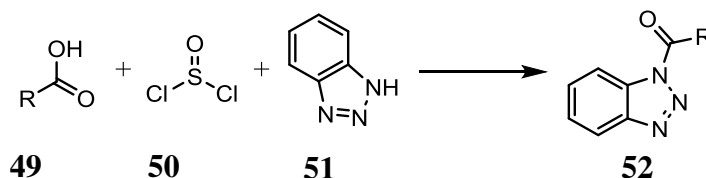


Abb. 40: Aktivierung von Carbonsäuren mit Thionylchlorid und 1*H*-Benzotriazol.<sup>[82]</sup>

Zuerst wird, wie in Abb. 40 gezeigt, die 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierte Carbonsäure 52 aus der entsprechenden Carbonsäure 49 mit Thionylchlorid (50) und 1*H*-Benzotriazol (51) dargestellt. In der anschließenden Modifizierung wird das Holz dann in DMF mit Triethylamin und DMAP modifiziert (Abb. 41).<sup>[82]</sup>

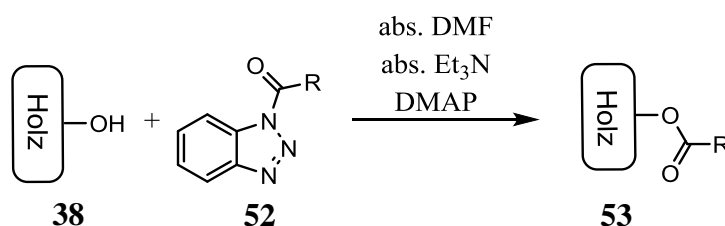
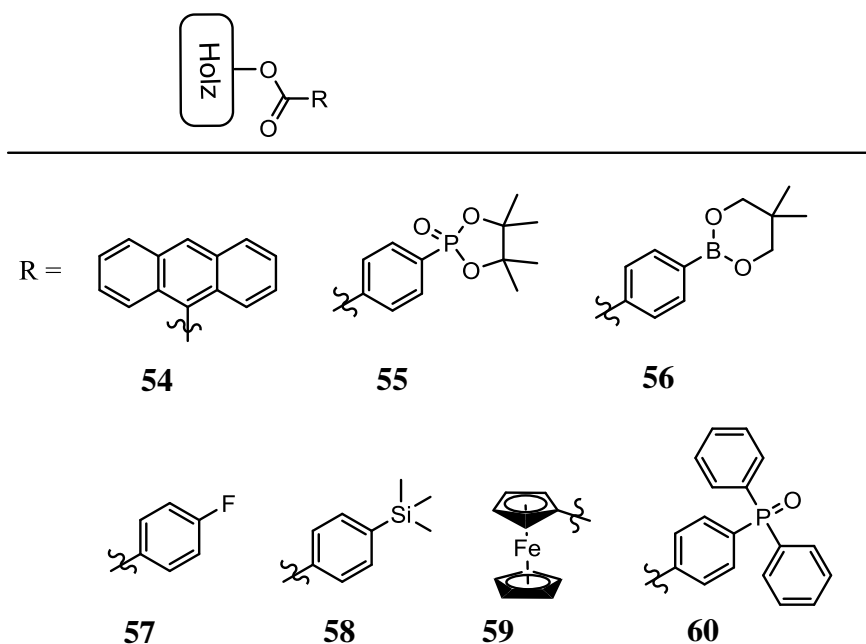


Abb. 41: Modifizierung von Holz mit den 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierten Carbonsäuren.<sup>[82]</sup>

Abschließend wird das Material gereinigt und getrocknet.<sup>[82]</sup> In darauf folgenden Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Holz- bzw. Materialeigenschaften mit dieser Methode häufig in weiten Bereichen beeinflusst werden können. So kann das zur Modifizierung eingesetzte Naturprodukt mit kovalent gebundenen Phosphor- 55, 60 und Borverbindungen 56 gegen Flammen und Feuer geschützt werden (Abb. 42).<sup>[84,85]</sup> Neben diesen neuen Eigenschaften kann das Material auch mit geeignete Verbindungen durch Hydrophobisierung gegen Feuchtigkeit geschützt werden. Dies kann, wie bei DRAFZ und KALDUN durch Fluor- 57, Alkyl- oder Silylverbindungen 58 erfolgen.<sup>[83,86,87]</sup> Zusätzlich zu diesen genannten Verbindungen konnte auch fluoreszierendes Anthracen (54) oder Ferrocen (59) von WEINGARTZ angebunden werden.<sup>[88]</sup> Mit Hilfe des Anthracenderivates 54 oder ähnlichen Verbindungen könnten möglicherweise Spezialmaterialien z. B. zur Markierung von Geldscheinen hergestellt werden.



**Abb. 42:** Ausgewählte Beispiele für die Modifizierung von Holz mit 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierten Carbonsäuren.<sup>[82,84–88]</sup>

Durch die Modifizierung mit Ferrocen **59** könnten heterogene Katalysatoren auf der Basis cellulosehaltiger, nachwachsender Rohstoffe hergestellt werden, wie mit einem Triphenylphosphinderivat bereits gezeigt werden konnte.<sup>[89]</sup> Somit bietet diese zuletzt vorgestellte Methode eine sehr große und vielfältige Anwendungsbreite bei der Modifizierung von Holz. Daneben konnte vom Autor dieser Arbeit und WEINGARTZ gezeigt werden, dass auch Hanffasern und Baumwolle mit dieser Methode sehr gut modifiziert und deren Eigenschaften eingestellt werden können.<sup>[84,88]</sup> Diese von NAMYSLO und KAUFMANN entwickelte Methode ist somit das momentan vielfältigste Verfahren zur Funktionalisierung von Naturmaterialien auf der Basis von Cellulose, Lignin und Hemicellulose.

## 1.8 Untersuchung von Hanf und Holz

Zur Quantifizierung der Funktionalisierung werden verschiedene Parameter und Methoden herangezogen. So wird die Menge angebundener Moleküle mit dem *Weight Percentage Gain* (WPG) mit dem Gewicht als Bezugsgröße und der *Quantity of covalently bonded organomaterial* (QCO) auf die Stoffmenge bezogen verifiziert. Zusätzlich kann die kovalente Anbindung mittels ATR-IR, TGA und weiteren Methoden bestätigt werden. Die

Qualität des modifizierten Produkts wird hinsichtlich des Flammschutzes mit teils genormten Tests bezüglich des Brandverhaltens und der TGA bestimmt.

### 1.8.1 Weight Percentage Gain (WPG)

Die Modifizierung von Hanf und Holz wird zuerst mit dem Weight Percentage Gain (WPG) bestätigt. Dieser Wert beschreibt die prozentuale Gewichtszunahme der betrachteten Probe und wird seit 1928 verwendet.<sup>[19,77,90,91]</sup> Zur Berechnung des WPG (Formel 1) wird die Masse der unmodifizierten Probe ( $m_{\text{unmod.}}$ ) von der Masse der modifizierten Probe ( $m_{\text{mod.}}$ ) subtrahiert und das Ergebnis durch die Masse der unmodifizierten Proben ( $m_{\text{unmod.}}$ ) dividiert und zuletzt mit 100% multipliziert.<sup>[19,90,91]</sup>

$$\text{Formel 1: } WPG = \frac{m_{\text{mod.}} - m_{\text{unmod.}}}{m_{\text{unmod.}}} \cdot 100 \% \quad [\%]$$

Mit diesem Wert ist es möglich, die Anbindungen einer jeweiligen Substanz bei verschiedenen Bedingungen und auch an verschiedene Materialien zu vergleichen. Voraussetzung für die Vergleichbarkeit ist die identische Molmasse des Modifizierungsreagenzes. Ist dieses nicht gegeben, können verschiedene Proben nur bedingt miteinander verglichen werden.

### 1.8.2 Quantity of covalently bonded organomaterial (QCO)

Da mit dem WPG-Wert nur eine geringe Vergleichbarkeit zwischen den unterschiedlichen Modifizierungsreagenzien besteht, wurde von NAMYSLO und KAUFMANN 2009 der sogenannte QCO-Wert eingeführt. Dieser berücksichtigt die molare Masse ( $M_{\text{angebundener Rest}}$ ) der angebundenen Substanz (Formel 2).<sup>[82,83,92]</sup> Es wird eine Stoffmenge  $n$  pro Gramm Naturmaterial erhalten. Somit können auch Proben miteinander verglichen werden, deren angebundene Stoffe unterschiedliche molare Massen aufweisen.

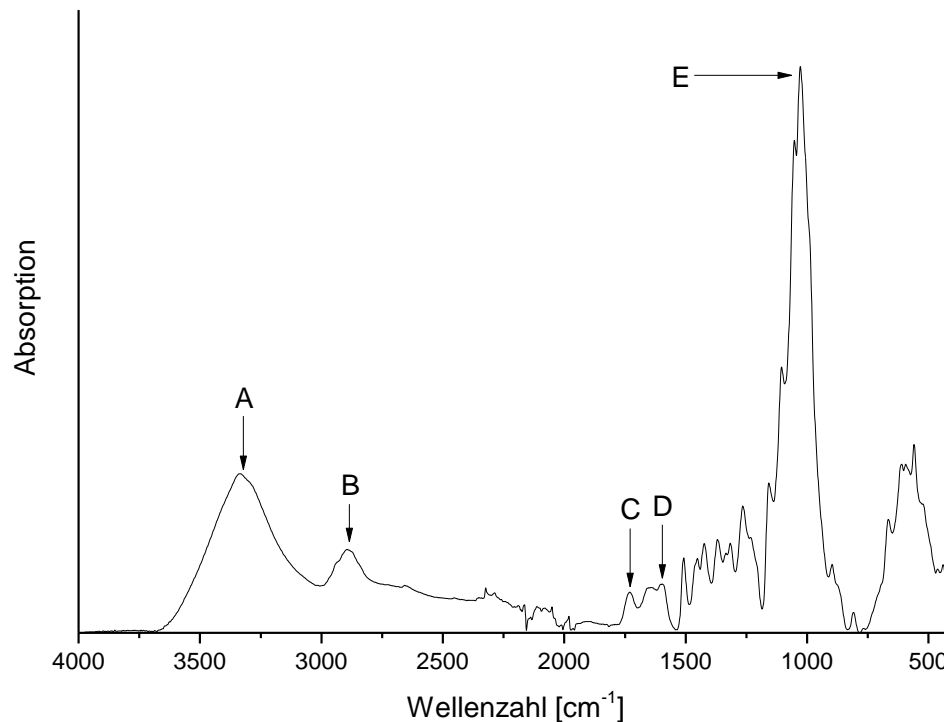
$$\text{Formel 2: } QCO = \frac{WPG}{M_{\text{angebundener Rest}} \cdot 100\%} \cdot 10^3 \quad [\text{mmol/g}]$$

Bei der Berechnung wird der zuvor bestimmte WPG-Wert (in %) durch die molare Masse des angebundenen Rests geteilt. Dabei wird eine Stoffmenge in mol pro Gramm modifizierten Materials erhalten. Zur Umwandlung in mmol pro Gramm wird das Ergebnis mit  $10^3$  multipliziert.

Zusätzlich können mit dem QCO-Wert Aussagen über die Anbindungsfähigkeit vieler Verbindungen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen getroffen werden.

### 1.8.3 Abgeschwächte Totalreflexions-Infrarotspektroskopie (ATR-IR)

Diese Spektroskopieart ist eine schnelle, einfache und geeignete Methode, um die Oberfläche von Materialien zu untersuchen, da sie keinerlei Probenvorbereitung bedarf. Die Probe wird mit einem Stempel auf den ATR-Kristall gepresst und dann vermessen, ohne die Probe zu manipulieren oder gar zu zerstören. Mit Hilfe dieser Spektroskopiemethode wird das Naturmaterial vor und nach der Modifizierung untersucht. Um die Funktionalisierung zu bestätigen, werden die Signale A bis E herangezogen (Abb. 43 und Abb. 44). In einigen Fällen werden auch Signale zwischen  $1000 \text{ cm}^{-1}$  und  $500 \text{ cm}^{-1}$  herangezogen, um die Anbindung zu bestätigen. Das Signal A bei etwa  $3300 \text{ cm}^{-1}$  wird von den Hydroxylgruppen der Cellulose und des Lignins hervorgerufen. Das Signal B bei ca.  $2900 \text{ cm}^{-1}$  verursachen die Methylengruppen. Diese sind Bestandteil der Cellulose, des Lignins und der Hemicellulose. Hauptmerkmal für eine erfolgreiche Modifizierung ist das Signal C bei etwa  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . Dieses ist der Schwingung einer Carbonylgruppe zuzuordnen, die im Lignin und der Hemicellulose des Holzes vorhanden sind (Signal C, Abb. 43). In dem Spektrum des unmodifizierten Hanfs (Abb. 44) ist zu erkennen, dass sich keine messbaren Mengen an Carbonylgruppen darin befinden, was auf den geringen Lignin- und Hemicellulosegehalt zurückzuführen ist.<sup>[87]</sup>



**Abb. 43:** ATR-IR Spektrum von extrahierten, unmodifizierten Holz.

Das Signal D um  $1600\text{ cm}^{-1}$  wird von den aromatischen C=C Valenzschwingungen des Lignins hervorgerufen. Dieses Signal D tritt wie die Signale A und B in beiden Materialien (Hanf und Holz) auf. Das letzte Signal E um  $1050\text{ cm}^{-1}$  wird von den C-O-C Streckschwingungen der Polysaccharide verursacht.<sup>[86]</sup> Aus beiden Spektren geht hervor, dass der Aufbau beider Materialien sehr ähnlich ist. Sie unterscheiden sich nur hinsichtlich ihrer Zusammensetzung der einzelnen Bestandteile, wie in Kap. 1.3 erwähnt. Primär unterscheiden sich beide Materialien in den ATR-IR-Spektren in dem Bereich der Signale C und D. Ein Auftreten eines Carbonylsignals bei Hanf und eines intensiveren Signals dieser Gruppe bei Holz ist oftmals das Hauptmerkmal für eine erfolgreiche Modifizierung.<sup>[83,84,87,90]</sup>

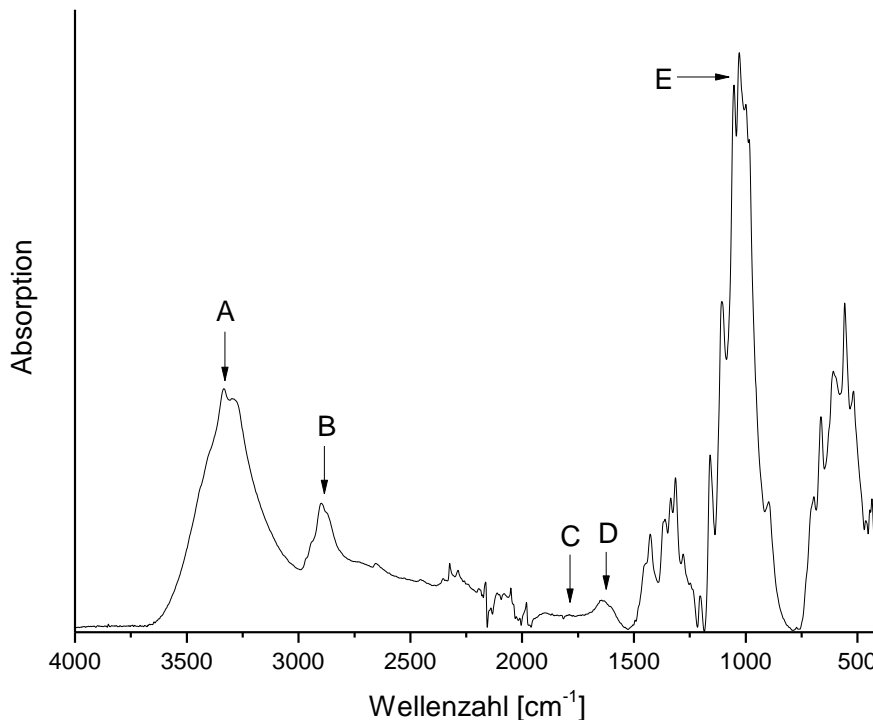
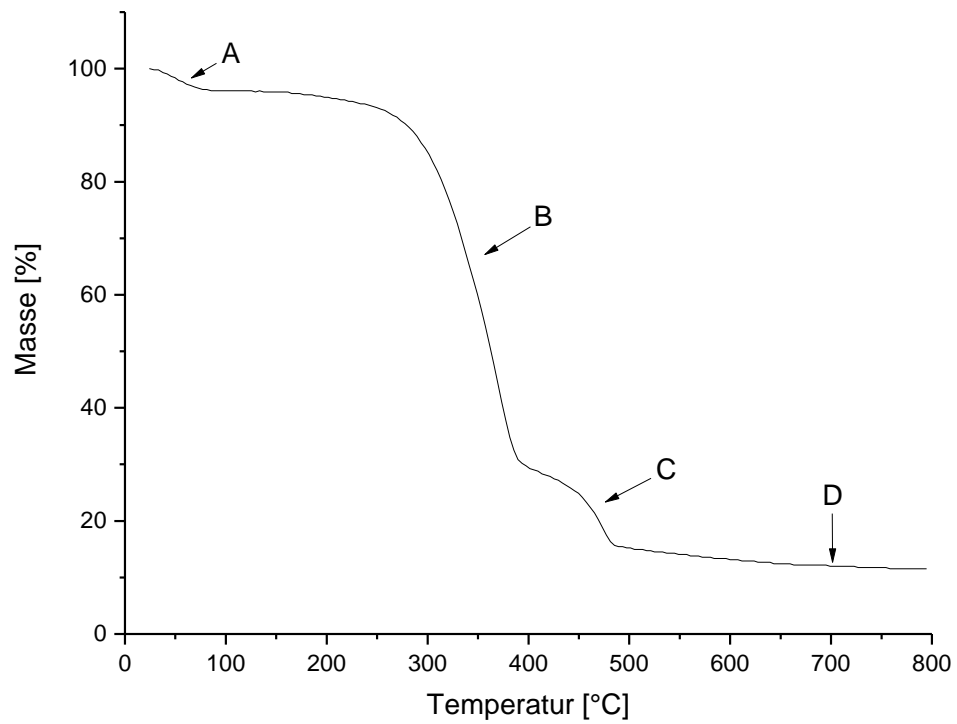


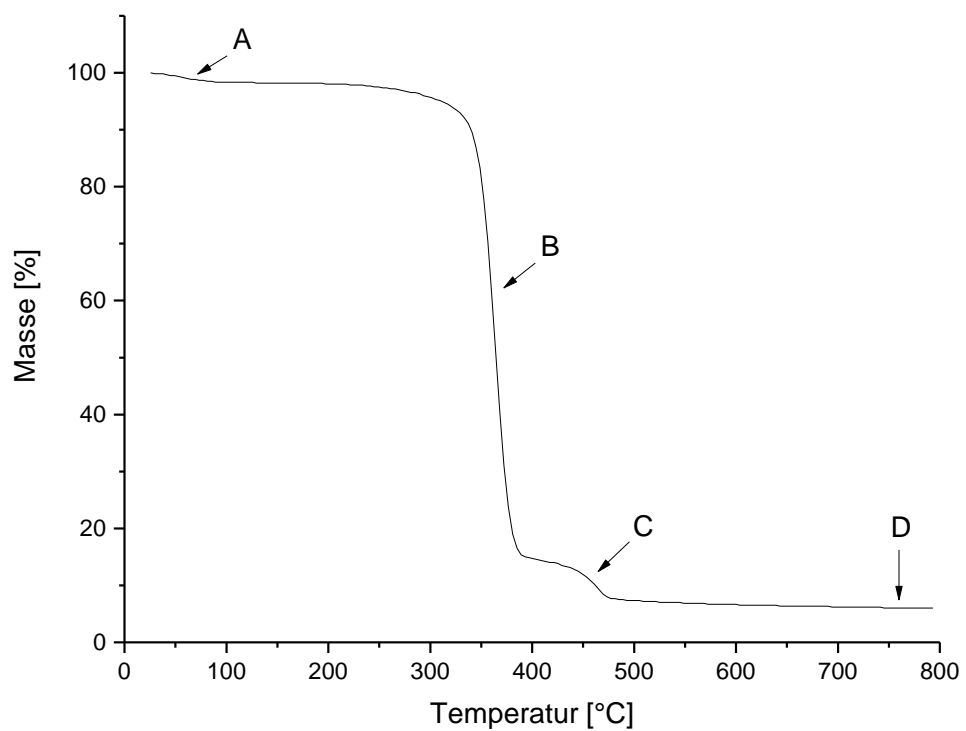
Abb. 44: ATR-IR Spektrum von extrahierten, unmodifiziertem Hanf.

#### 1.8.4 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse dient der Bestimmung des Abbauverhaltens eines Stoffes beim Erwärmen. Dabei wird untersucht, wie sich die Masse des Stoffes bei Erhöhung der Temperatur verändert und bei welchen Temperaturen Abbaustufen (A – C, Abb. 45 und 46) auftreten, wie intensiv diese sind und welche Masse nach der Analyse zurückbleibt (D, Abb. 45 und Abb. 46). Die Analysen der in einer Schwingmühle gemahlene Materialien (15 min, 30 Hz, zwei Stahlkugeln 7 mm in einem 2 mL Mahlbecher) kann unter Stickstoffatmosphäre, was der Standardbedingung bei den TGAs dieser Arbeit entspricht, oder an Luft durchgeführt werden. Auch bei dieser Methode zeigen sich unterschiedliche materialspezifische Merkmale in den Thermogrammen.



**Abb. 45:** Thermogravimetrische Analyse von gemahlenem Holz unter Stickstoffatmosphäre.



**Abb. 46:** Thermogravimetrische Analyse von gemahlenem Hanf unter Stickstoffatmosphäre.

Bei entsprechender Kenntnis der Struktur und Zusammensetzung des Materials kann über die Intensität und die Position der Abbaustufen bestimmt werden, welche Strukturelemente des Materials abgebaut werden. In Abb. 45 ist das Thermogramm von gemahlenem Holz mit den Abbaustufen A - D zu sehen. Hanffasern (Abb. 46) weisen ein sehr ähnliches Abbauverhalten auf. Bei den Hanffasern kommt es jedoch zu einem schnelleren und intensiveren Schritt B als bei Holz. Dadurch bedingt ergeben sich Unterschiede im Schritt C und bei dem Rückstand D. Die erste Abbaustufe A bei etwa 50 °C entspricht dem Verlust von Restwasser, welches sich in der Probe befindet. Die zweite Stufe B bei ca. 350 °C entspricht der Pyrolyse des Holzes oder Hanfs, in der hauptsächlich die Cellulose abgebaut wird. Die Zersetzung der enthaltenen Hemicellulose erfolgt bei etwas niedrigeren Temperaturen (ca. 290 °C), ist aber schwer zu erkennen.<sup>[93]</sup> Der folgende Schritt C ist die Oxidation der durch die Pyrolyse (B) gebildeten Kohle.<sup>[26,28]</sup> Die Zersetzung des enthaltenen Lignins erfolgt nicht in einem engen Temperaturbereich, wie bei den Polysacchariden, sondern langsam über den gesamten Temperaturabschnitt von ca. 180 bis 800 °C.<sup>[93]</sup> Der Rückstand nach der TGA ist mit D gekennzeichnet und ist die Asche und Kohle von Hanf bzw. Holz. Durch die Modifizierung kann das thermische Verhalten der beiden Materialien verändert werden und somit auch die Intensität und Position der Abbaustufen A bis D. Durch wirksame Flammenschutzmittel werden die Schritte B bis D deutlich beeinflusst. Auf diese Weise eignet sich die thermogravimetrische Analyse zur Potentialabschätzung der entsprechenden Verbindungen für den Einsatz als Flammenschutzmittel. Diese Methode ist zeitintensiv, da eine Messung bei einer Heizrate von 10 K pro min bis zu einer Temperatur von 800 °C ca. 90 min dauert. Da jedoch der Informationsgehalt durch die TGA sehr hoch ist, wird diese Methode neben der ATR-IR Spektroskopie in dieser Arbeit als Standardmethode eingesetzt. Ein weiterer Vorteil der TGA ist daneben die geringe Substanzmenge von etwa fünf bis zehn Milligramm pro Messung.

### 1.8.5 Klassifizierung des Brandverhaltens nach DIN 4102

Zur Klassifizierung des Brandverhaltens von Materialien/Baustoffen gibt es verschiedene Methoden, von denen die gebräuchlichste die Baustoffklassifizierung nach DIN 4102 ist. So beschreibt die DIN 4102-1 (gleichzusetzen mit DIN EN ISO 11925-2) das Brandverhalten von Baustoffen und wird im Brennkasten durchgeführt.<sup>[94]</sup> Die Werkstoffe



werden dabei in verschiedene Brandklassen eingeteilt. Zu diesen zählen die Klassen A1 – 2 und B1 – 3. Die Klassen A1 und A2 kennzeichnen nicht brennbare Materialien wie Sand, Kies und Beton. Die mit B gekennzeichneten Brandklassen hingegen stehen für die brennbaren Baustoffe. Dabei ist B1 schwer entflammbar, B2 normal entflammbar und B3 sind leicht entflammbare Baustoffe.<sup>[36,94]</sup> Materialien, die in die Klasse B3 eingestuft werden, dürfen nicht im Hochbau verwendet werden, da diese ein zu großes Risiko darstellen.<sup>[36,95]</sup> Generell werden nahezu alle Materialien, die brennbare Bestandteile wie Holz, Naturfasern oder Kunststoffe enthalten, in die Klasse B eingeordnet.<sup>[94]</sup> In diesen Bereich der Baustoffe fallen auch Gewebe wie Hanfgewebe, Holzplatten und Furniere.<sup>[36,94]</sup> Bei der Prüfung eines Baustoffs nach der DIN 4102-1 im Brennkasten wird für die Brandklasse B2 zwischen Kanten- und Flächen-beflammung unterschieden.

**Tab. 3:** Brandklassen nach DIN 4102-1 sowie Beispiele.<sup>[36,94,96]</sup>

<b>Brandverhalten/ Klasse nach DIN 4102</b>	<b>Bezeichnung in Worten</b>	<b>Beispiele</b>
A1	nicht brennbar	Sand, Kies, Ton, Ziegel, etc.
A2	nicht brennbar	Gipsfaser- o. Gipskartonplatten, Leichtbeton mit brennbaren Bestandteilen (Naturfasern, Holz), etc.
B1	schwer entflammbar	Holzwoleleichtbauplatten, Kunststoffe o. Korkerzeugnisse mit A2 Klassifizierung
B2	normal entflammbar	Gipskartonverbundplatten, Holz und Holzwerkstoffe mit Dicken $\geq$ 2 mm
B3	leicht entflammbar	Holz und Holzwerkstoffe mit Dicken $\leq$ 2 mm

Für die Kantenbeflammung werden Proben mit einer Abmessung von 90 mm x 190 mm hergestellt und in eine Halterung eingesetzt. Anschließend wird die Probe für 15 s einer Flamme ausgesetzt, die Flamme danach entfernt und das Brandverhalten bestimmt. Die Flamme setzt in einem Winkel von 45° an der unteren Kante (90 mm) an und besitzt eine Länge von 20 mm.<sup>[96]</sup> Unter dem Probenkörper wird ein Filterpapier positioniert, welches

evtl. herabfallendes und brennendes Material auffängt.<sup>[96]</sup> Getestet werden jeweils fünf Probenkörper. Für die Kantenbeflammung wird eine Messmarke bei 150 mm aufgebracht. Als bestanden gilt der Test nach der Norm, wenn die Messmarke erst nach der 20. Sekunde erreicht und das Filterpapier (unterhalb) nicht entzündet wird. Ein brennendes Abtropfen ist nicht erlaubt. Im besten Fall verlöscht die brennende Probe sofort nach Ende der Beflammung von selbst. Dadurch wird die Messmarke erst gar nicht erreicht.<sup>[96]</sup>

Für die Flächenbeflammung werden Probenkörper mit Abmaßen von 90 mm x 230 mm eingesetzt. Die Messmarken befinden sich bei 40 mm und 190 mm.<sup>[96]</sup> Die Flamme wird senkrecht und mittig unter der Probe positioniert. Die Bewertungskriterien gleichen denen der Kantenbeflammung.

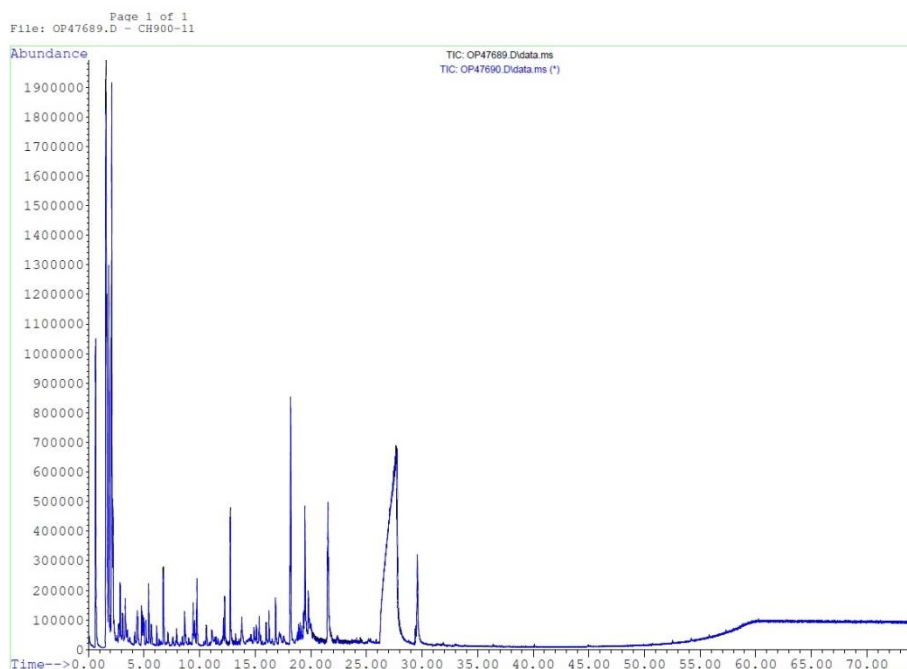
### **1.8.6 Pyrolyse Gaschromatographie/Massenspektrometrie (Pyrolyse GC/MS)**

Mit der Pyrolyse GC/MS können kleinste Mengen (30 µg bis 1 mg) von Polymeren, Hanf und Holz bei einer Pyrolyse untersucht und charakterisiert werden. Dabei ist es nicht von Bedeutung, ob das Material flüssig oder fest vorliegt. Aufgrund der Empfindlichkeit der Methode ist es möglich, verschiedene Fremdstoffe im Material zu identifizieren und so eine gleichbleibende Qualität zu gewährleisten.<sup>[97]</sup>

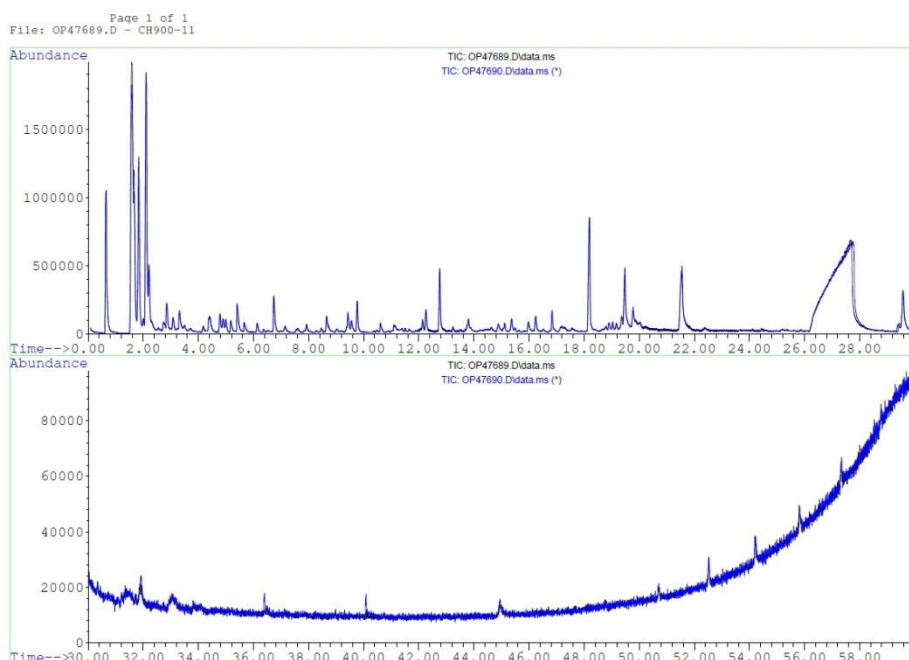
Durch den Einfluss der Modifizierung von Hanf und Holz wird das Pyrolyseverhalten signifikant verändert. Dieses zeigt sich in dem Chromatogramm der Probe. So kann die modifizierte Probe untersucht und die Modifizierung zusätzlich über auftretende Veränderungen nachgewiesen werden. Zur Vorbereitung werden die Proben unter Kryobedingungen (-196 °C) gemahlen und ca. 100 µg der Probe untersucht. Die Pyrolyse erfolgt bei einer Temperatur von 500 °C. Es werden dabei Chromatogramme mit einer Retentionszeit (RT) von 75.00 min aufgenommen. Zur Auswertung der Massenspektren werden, wie bei WENIG, primär die Datenbanken NIST und WILEY genutzt.<sup>[98]</sup>

Besonderes Augenmerk bei der Auswertung der Gaschromatographie (GC) liegt auf der Intensität der Signale, wie die bei Retentionszeiten (RT) um 2.00 min (Abb. 47). Gleichzeitig wird auch auf das Auftreten neuer Signale besonders zwischen 30.00 min und 50.00 min und vorheriger Retentionszeiten geachtet (Abb. 47 und 48). Weitere Kriterien sind das Fehlen oder die Abnahme von Signalen, hier insbesondere vor einer RT von 30.00 min (Abb. 47 und 48). Mit den neuen oder verringerten Signalen kann die

Modifizierung nachgewiesen werden. Gleichzeitig kann durch das Verschwinden einiger Signale auch der Einfluss der flammenhemmenden Stoffe auf die Pyrolyse untersucht werden. Mit der angeschlossenen Massenspektrometrie (MS) und einer Datenbank können die verschiedenen Signale der GC entsprechenden Stoffen zugeordnet werden.



**Abb. 47:** Gaschromatogramm (Doppelbestimmung) von unmodifizierten Hanf.



**Abb. 48:** Gaschromatogramm (Doppelbestimmung) von unmodifiziertem Hanf mit der Vergrößerung der Bereiche von RT 0.00 min bis 30.00 min (oben) und von 30.00 min bis 60.00 min (unten).

Das Gaschromatogramm des unmodifizierten Hanfs in Abb. 47 zeigt ein typisches Verhalten für Materialien mit geringem Ligninanteil.<sup>[99]</sup> Hauptsächlich sind bei Hanf die typischen Pyrolyseabbauprodukte der Bestandteile Cellulose und Hemicellulose unterhalb von 30.00 min zu erkennen. Diese werden im Chromatogramm als Furan- und Pyranderivate eluiert. Die charakteristischen Signale des unmodifizierten Hanfs liegen dabei im Bereich von 0.00 bis 30.00 min. Charakteristisch ist dabei das Signal des Kohlenhydratabbaus bei 26.00 – 28.00 min. Dieses Signal kann *D*-Allose und 1,6-Anhydro- $\beta$ -*D*-mannopyranose zugeordnet werden. In dem Bereich nach 30.00 min finden sich nur noch wenige kleine Signale. Bei unmodifiziertem Holz zeigt sich ein vergleichbares Bild wie bei dem unmodifizierten Hanf. Auch hier erfolgt der Abbau primär innerhalb der ersten 30.00 min, Unterschiede aufgrund des Lignins finden sich insbesondere jedoch bei 4.76 min (Toluol), 26.30 – 27.00 min und zwischen 30.00 und 55.00 min.

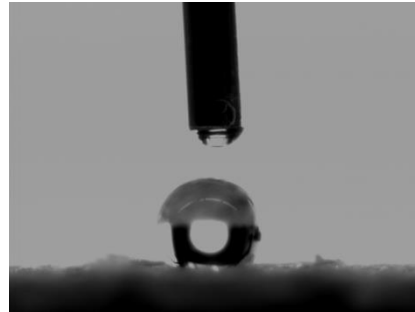
### 1.8.7 Kontaktwinkelmessungen

Durch die Modifizierung der Materialien Hanf und Holz kann, je nach Verbindung, eine Hydrophobisierung der Oberfläche erreicht werden. Zur Bestätigung dieser Eigenschaft werden Kontaktwinkelmessungen mit entmineralisiertem Wasser und einem Tropfenvolumen von 0.5  $\mu$ L durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der Automatik des genutzten Geräts (Contact Angle System OCA) nach einer entsprechenden Bildaufnahme. Je nach Material und Oberfläche kann dabei eine deutliche Veränderung der Tropfenform und somit auch des Kontaktwinkels beobachtet werden. In Abhängigkeit des Kontaktwinkels  $\Theta$  werden Oberflächen als superhydrophil, hydrophil, hydrophob und superhydrophob bezeichnet.<sup>[100]</sup>

$\Theta = 0^\circ - 10^\circ$	superhydrophil
$\Theta = 10^\circ - 90^\circ$	hydrophil
$\Theta = 90^\circ - 150^\circ$	hydrophob
$\Theta > 150^\circ$	superhydrophob

In der Natur finden sich verschiedene Beispiele für hydrophobe und superhydrophobe Oberflächen, wie das Lotusblatt. Das Blatt der Taropflanze weist eine Oberfläche mit

einem Kontaktwinkel von ca.  $159^\circ$  auf und zählt auch zu den superhydrophoben Materialien. Auch das Blatt des indischen Blumenrohrs (*lat.: Canna Indica*) weist eine superhydrophobe Oberfläche mit einem Kontaktwinkel von ca.  $165^\circ$  auf.<sup>[101,102]</sup>



**Abb. 49:** Wassertropfen auf modifiziertem Holz.

Für Holz werden verschiedene Kontaktwinkel angegeben, abhängig von der Behandlung und ggf. einer Modifizierung, so wie in Abb. 49 gezeigt. Bei naturbelassenem Holz ist der Kontaktwinkel etwa  $40^\circ$  geringer als bei extrahiertem bzw. behandeltem Material (Tab. 4).

**Tab. 4:** Kontaktwinkel von unmodifiziertem Holz und Hanf.

Material	Kontaktwinkel $\Theta \pm \Delta\Theta$
Holz (nach Hill)	$65^\circ$ <sup>[19]</sup>
Holz (Kiefer)	$62.9^\circ \pm 5.5^\circ$
Holz (Kiefer extrahiert)	$104.5^\circ \pm 13.0^\circ$ <sup>[87]</sup>
Hanf	nicht bestimmbar

Der größere Kontaktwinkel des extrahiertem Holzes (Tab. 4) kann auf die Entfernung eines Großteiles der hydrophilen und löslichen Bestandteile des Materials zurückgeführt werden. Bei Materialien wie dem Hanf kann selbst bei modifizierten Proben oft kein Kontaktwinkel bestimmt werden, da das Wasser meist sofort von dem Material aufgenommen wird. Durch die grobe Oberflächenstruktur kann weder automatisiert noch von Hand eine Grundlinie bestimmt werden. Nur in einigen wenigen Fällen, bei denen die Wasseraufnahme vollständig unterbunden wird, ist eine Messung möglich.

### 1.8.8 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Vorteile der XPS gegenüber anderen Elektronenspektroskopiearten sind, dass neben der atomaren Zusammensetzung (ohne Wasserstoff), auch die Oxidationszustände der

einzelnen Atome bestimmt werden können.<sup>[103]</sup> Dabei wird mit einem monochromatischen Röntgenstrahl definierter Energie ein Elektron aus der unteren K- oder L-Schale des jeweiligen Atoms herausgelöst. Diese Ionisation kann bei einzelnen Atomen oder auch bei Molekülen erfolgen.<sup>[103]</sup> Die Energie des herausgelösten Elektrons wird ermittelt und mit dieser die Bindungsenergie berechnet. Aufgetragen wird im Spektrum die Zählrate der Elektronen gegen die zuvor berechnete Bindungsenergie (Abb. 50). Das in der Abb. 50 abgebildete Al-K $_{\alpha}$  steht dabei für die genutzte Röntgenstrahlquelle, in diesem Fall ein Aluminium-Target in der Röntgenröhre.<sup>[103,104]</sup>

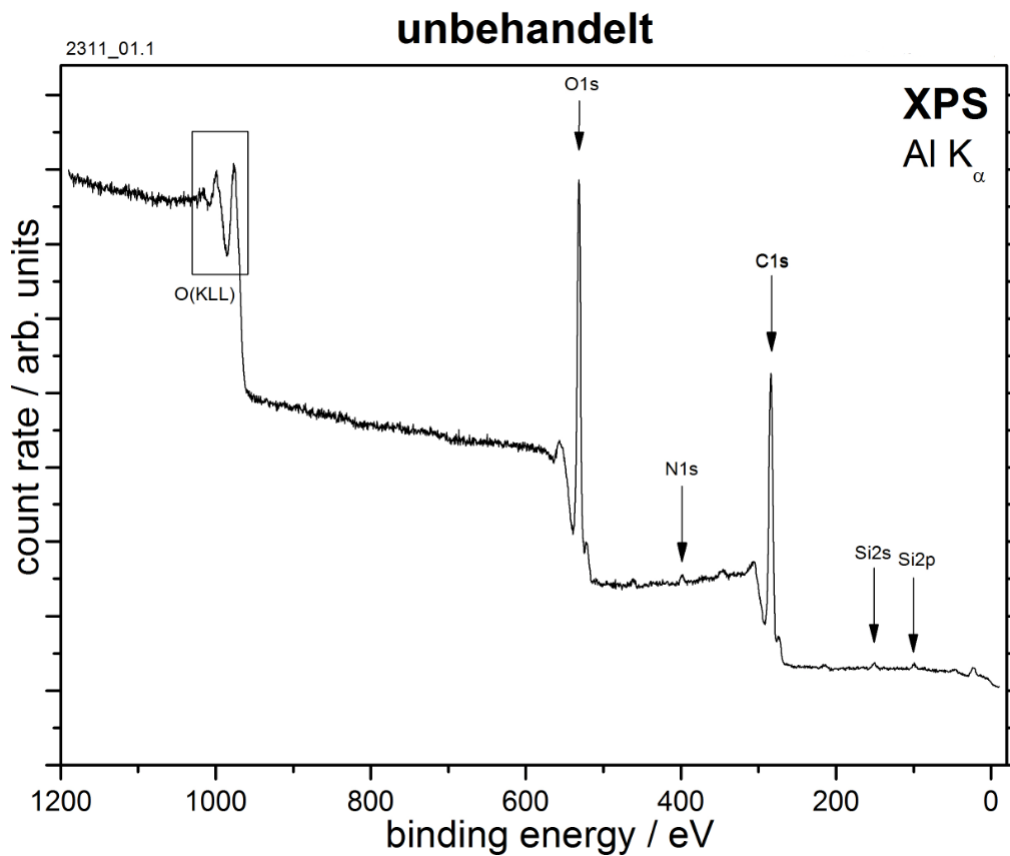


Abb. 50: XPS-Spektrum von unbehandeltem Holz.

Ein wesentlicher Nachteil dieses Analyseverfahrens ist jedoch, dass nur die Oberfläche der Probe betrachtet wird, was zu Unterschieden in der ermittelten Zusammensetzung führen kann. Das Übersichtsspektrum in Abb. 50 gibt Aufschluss über die Elementzusammensetzung der jeweiligen betrachteten Probenoberfläche. Messbar sind die einzelnen Elemente ab einem Anteil von mindestens 0.1%.<sup>[103]</sup> Zur Bestimmung der Oxidationszahl der jeweiligen Elemente ist es notwendig, die zu untersuchenden Signale in einer höheren Auflösung zu vermessen, um die Verschiebung der Signale genauer

ermitteln zu können. Je größer die Oxidationsstufe ist, desto weiter wird das Signal zu höheren Bindungsenergien verschoben.<sup>[103,104]</sup> Ziel dieser Arbeit war jedoch „nur“, die Zusammensetzung der modifizierten Naturmaterialien zu bestimmen. Aus diesem Grund reichten gering aufgelöste Übersichtsspektren wie in Abb. 50 dargestellt vollkommen aus. Unmodifiziertes Holz weist, wie erwartet, eine primäre Zusammensetzung von 68.8 atom% Kohlenstoff und 29.9 atom% Sauerstoff auf. Neben diesen Elementen, wurden noch geringe Menge Silicium (0.6 atom%) und Stickstoff (0.7 atom%) nachgewiesen (Abb. 50).

## 2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es, durch kovalente Anbindung verschiedener funktioneller organischer Verbindungen die Entflammbarkeit und die Hydrophilie von Kiefernspiltholz und Hanffasern zu verringern. Da bekannte halogenhaltige Verbindungen als Flammenschutzmittel zwar gut wirken, jedoch umwelt- und gesundheitsschädliche Abbauprodukte freisetzen, sollte der Flammenschutz mit weit weniger bedenklichen Phosphor-, Bor- und Siliciumverbindungen erfolgen. Die notwendigen Verbindungen waren selbst herzustellen und kovalent anzubinden.

Es war geplant, nach erfolgreicher Modifizierung die Effektivität des angebondenen Reagenzes in Hinblick auf den Flammenschutz mittels TGA zu bestimmen und durch den Einsatz der Pyrolyse GC-MS die Veränderung der Zusammensetzung der Abbauprodukte zu untersuchen. Die Verbindung, die sich bei der TGA als am effektivsten erwies sollte daraufhin mit genaueren weiterführenden Tests charakterisiert werden. Untersuchung des Flammenschutzes nach DIN Norm 4102-1 und Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Weiterhin waren die Hydrophilie und die Dauerhaftigkeit der Modifizierungen zu untersuchen.

Ein weiteres Ziel war die Herstellung von NFKs und die Untersuchung ihrer mechanischen Eigenschaften. Die beabsichtigte Optimierung durch eine Modifizierung sollte mit aktivierten Carbonsäuren herbeigeführt werden, die ein oder zwei lange Alkylketten tragen. Sie sollten zu einer verbesserten Wechselwirkung zwischen unpolarem Polypropylen und den polaren Hanffasern beitragen und somit als Haftvermittler wirken. Diese erwünschte Interaktion war dann nach der Modifizierung und Herstellung entsprechender Faserverbunde durch Untersuchung der Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit zu bestätigen.

Eine weitere Aufgabe war es, Hanf, Kiefernholz, Buchenholz, Ahornholz und Baumwolle mit völlig neuen Merkmalen wie magnetischen Eigenschaften zu versehen. Weiterführend sollte mit einigen ausgewählten Verbindungen noch gezeigt werden, dass auch Brennnesselfasern und Kenaffasern mit 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierten Carbonsäuren modifiziert werden können. Die Anbindung war eindeutig zu bestätigen.



### 3 Synthesen und Modifizierungen

#### 3.1 Synthese verschiedener Carbonsäuren

Zu Beginn stand die Synthese verschiedener Carbonsäuren im Vordergrund, die dann aktiviert und an verschiedene cellulosebasierte Materialien angebunden werden sollten, um bei den Naturmaterialien die gewünschten neuen Eigenschaften wie Flammenhemmung oder Hydrophobisierung zu erreichen. So wurden im Verlauf der Arbeit einige phosphor- und borhaltige Carbonsäuren hergestellt, um den gewünschten Flammschutz zu erhalten. Da in der vorangegangenen Masterarbeit mit den Carbonsäuren **65** und **70** schon gute Erfahrungen hinsichtlich des Flammschutzes gemacht worden waren, erfolgte auch hier zuerst die erneute Synthese dieser Derivate, um weiterführende Untersuchungen durchführen zu können.<sup>[84]</sup> Die Synthese von **65** wurde ausgehend von Pinacol (**61**) mit der phosphorigen Säure (**62**) in THF und *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) begonnen. Das Produkt **63** konnte nach MUNOZ mit 74% Ausbeute hergestellt werden (Abb. 51).<sup>[105]</sup> Es wurde in einem folgenden Schritt unter Katalyse mit Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in abs. Toluol mit abs. Et<sub>3</sub>N und 4-Bromtoluol zu **64** umgesetzt (Abb. 51). Isoliert wurde **64** mit einer Ausbeute von 91%.<sup>[84,106]</sup>

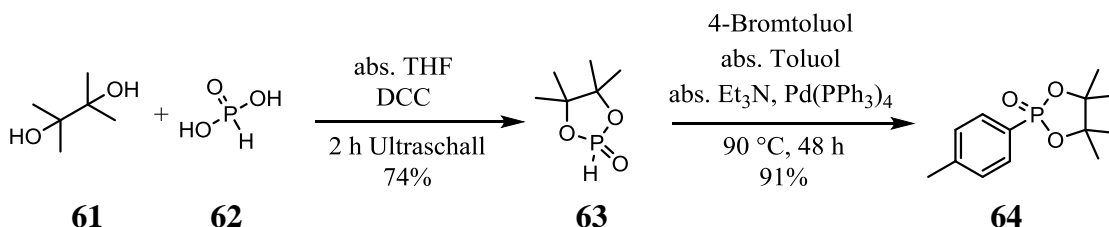
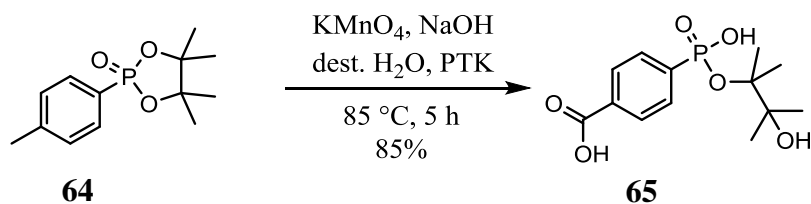
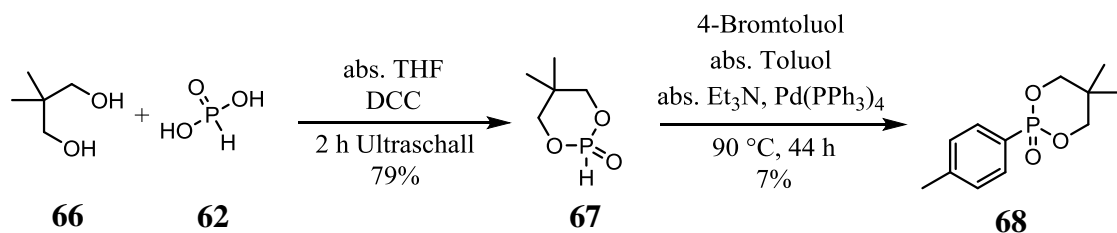


Abb. 51: Synthese von **64** unter Palladiumkatalyse.<sup>[84]</sup>

Wie schon in der vorangegangenen Arbeit beschrieben wurde **64** nun mit Kaliumpermanganat in basischem Milieu unter Phasentransferkatalyse (PTK) zur Carbonsäure **65** oxidiert (Abb. 52).<sup>[84]</sup> Auch hier kam es wie zuvor zur Ringöffnung am Phosphoratom. Das hatte jedoch kaum Auswirkungen auf die folgende Aktivierung, da dabei der Ring durch die doppelte Stoffmenge an Thionylchlorid und 1*H*-Benzotriazol wieder geschlossen wird.

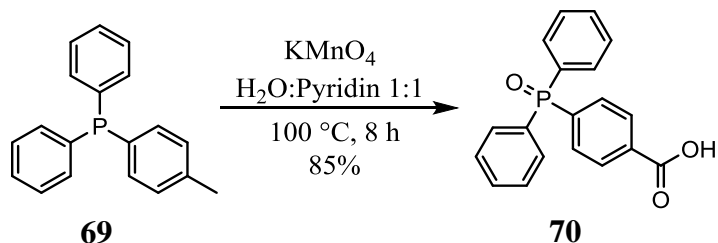
Abb. 52: Oxidation von **64** zu **65**.<sup>[84]</sup>

Die Phosphorverbindung **68** wurde analog zu dem Pinacolderivat **63** aus dem Diol **66** und der phosphorigen Säure (**62**) in Gegenwart von DCC hergestellt. Anschließend erfolgte erneut die palladiumkatalysierte Kupplungsreaktion wie bei **64** zu **68** (Abb. 53).

Abb. 53: Synthese von **68** mittels Palladiumkatalyse.

Da das Produkt **68** nur mit einer Ausbeute von 7% isoliert werden konnte, wurde dieser Weg aus wirtschaftlichen Gründen nicht weiter verfolgt. Für eine spätere technische Anwendung der Modifizierung mit **68** sind gute Ausbeuten notwendig.

Funktionalisierungen mit der Carbonsäure **70** waren in vorangegangenen Arbeiten bereits erfolgreich gewesen. Ihre Synthese erfolgte erneut, um eingehendere Untersuchungen hinsichtlich des Flammschutzes durchführen zu können. Dazu wurde **69** in einem 1:1-Gemisch aus Pyridin und Wasser mit Kaliumpermanganat oxidiert. Die Carbonsäure **70** konnte wiederum in einer Ausbeute von 85% isoliert werden (Abb. 54).<sup>[84,85]</sup>

Abb. 54: Oxidation von **69** zur Carbonsäure **70**.<sup>[84,85]</sup>

Beide Carbonsäuren **65** und **70** wurden im folgenden Kap. 3.2 mit Benzotriazol aktiviert.

Nach der Synthese dieser Carbonsäure wurde versucht, das Phosphoranalogue zu dem von NAMYSLO und KAUFMANN 2009 genutzten Boronsäurederivat **71** herzustellen. Da auch von Borverbindungen wie dem Natriumtetraborat, der Borsäure oder borhaltigen Polystyrolen gute bis sehr gute flammenhemmende Eigenschaften bekannt sind und diese als FSM Einsatz finden (Kap. 1.5.1.3), wurde anschließend **72** als boranalogue Verbindung zu **64** hergestellt (Abb. 55).<sup>[34,45]</sup> Dies erfolgte quantitativ, indem die 4-(Dihydroxyboryl)benzoesäure (**73**) in abs. THF mit Pinacol (**61**) umgesetzt wurde (Abb. 56).

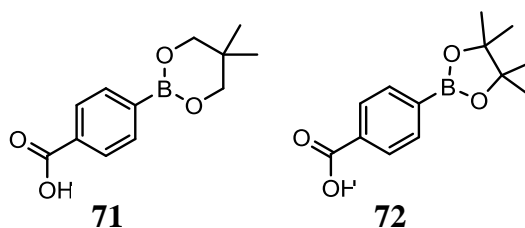


Abb. 55: Von NAMYSLO und KAUFMANN hergestellte borhaltige Carbonsäure **71** und das zu synthetisierende Analogon **72** zu **65**.<sup>[82]</sup>

Zusätzlich kam im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch die borhaltige Carbonsäure **71** zum Einsatz (Abb. 55), die zuvor schon von NAMYSLO und KAUFMANN erfolgreich synthetisiert, aktiviert und dann an Holz angebunden worden war.<sup>[82]</sup>

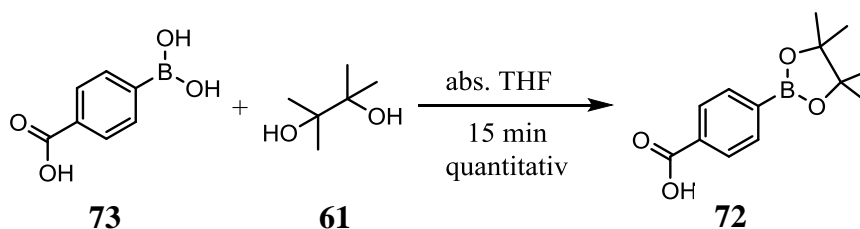


Abb. 56: Synthese von **72**.<sup>[82]</sup>

Neben dem bekannten Boronsäureester **71** und dem erstmalig hergestellten **72** konnten noch weitere Borverbindungen erfolgreich synthetisiert werden. Eine dieser Verbindungen **77** enthielt zwei Boronsäureestergruppierungen in 3- und 5-Position, um so einen noch effektiveren Flammenschutz zu erreichen. Um die Carbonsäure **77** (Abb. 58) herzustellen, wurde zuerst 3,5-Dibromtoluol (**74**) in einer MIYAUURA-Borylierung mit Natriumacetat (NaOAc), Bis(dibenzylidenacetone)palladium(0) (Pd(dba)<sub>2</sub>) und dem Liganden (Oxido-2,1-phenyl)bis(diphenylphosphin) (DPEPhos) nach DZHEVAKOV mit **75** boryliert. Das Produkt **76** konnte mit einer Ausbeute von 74% isoliert werden (Abb. 57).<sup>[107]</sup>

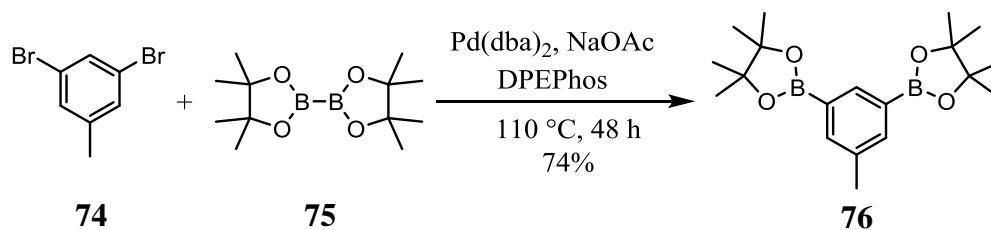


Abb. 57: Lösungsmittelfreie Synthese von **76** mittels Palladiumkatalyse.<sup>[107]</sup>

Um nun die Carbonsäure **77** zu erhalten, erfolgte die Umsetzung des Tolylderivats **76** mit Kaliumpermanganat, Phasentransferkatalysator (PTK) und Natronlauge (Abb. 58, Variante a).

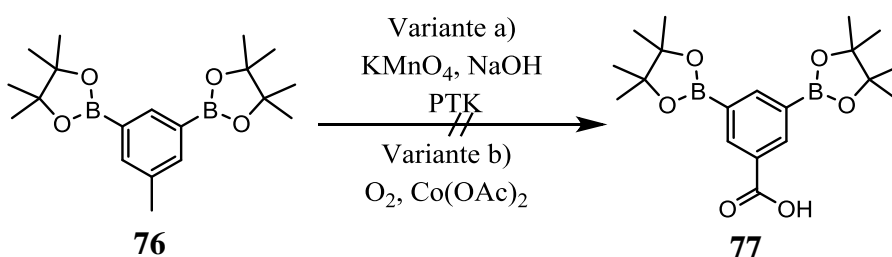
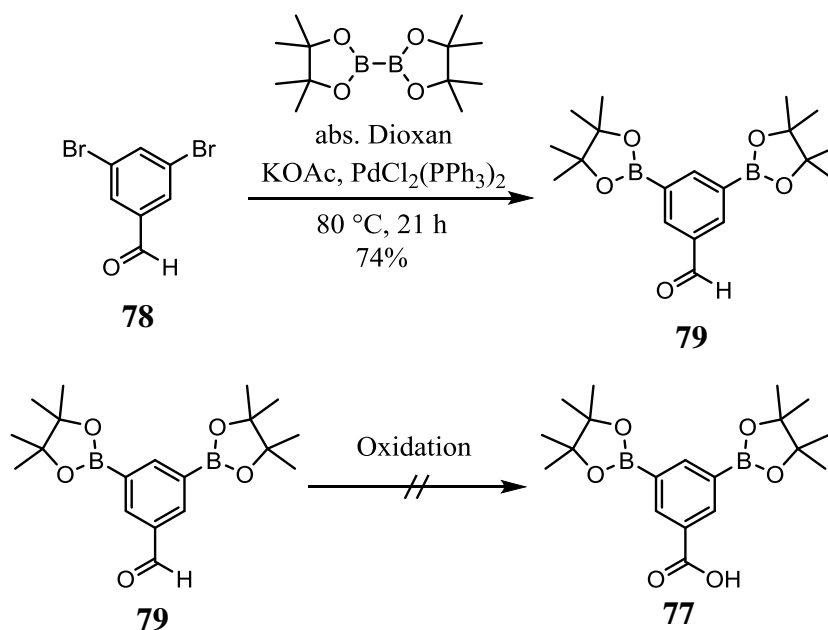


Abb. 58: Versuchte Oxidation von **76** zu **77**, Variante b) nach ISHII.<sup>[108,109]</sup>

Da diese Oxidation nicht zum gewünschten Produkt sondern nur zu undefinierbaren Zersetzungsprodukten führte, erfolgte ein Oxidationsversuch nach ISHII mit Sauerstoff in Essigsäure oder Acetonitril und mit Cobalt(II)acetat als Katalysator (Abb. 58, Variante b).<sup>[108,109]</sup> Beide Oxidationsreaktionen führten nicht zu dem gewünschten Produkt, sodass stattdessen 3,5-Dibrombenzaldehyd (**78**) in abs. Dioxan mit einem Palladiumkatalysator nach ONO boryliert wurde (Abb. 59). Dieser borylierte Aldehyd **79** sollte im nächsten Schritt deutlich leichter zur Säure oxidiert werden können als die Tolylgruppe von **76**. Da sich jedoch das Edukt **79** bei den Oxidationsversuchen zersetzte, war es notwendig, **77** auf einem anderen Weg herzustellen. Die Zersetzung des Aldehyds **79** konnte mittels Oxidationsversuchen an Luft und mit Wasserstoffperoxid durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden. Anstelle der gewünschten Oxidation kam es zu einer Zersetzung, bei der primär der Pinacolester gespalten wurde.

Abb. 59: Möglicher alternativer Syntheseweg zu 77.<sup>[110]</sup>

Zusätzlich kam es noch zu unspezifischen Reaktionen. Die Synthese von 77 wurde daraufhin mit 3,5-Dibrombenzoesäure (Abb. 60, 80) begonnen, um die zuvor aufgetretenen Probleme bei der Oxidation zu vermeiden.

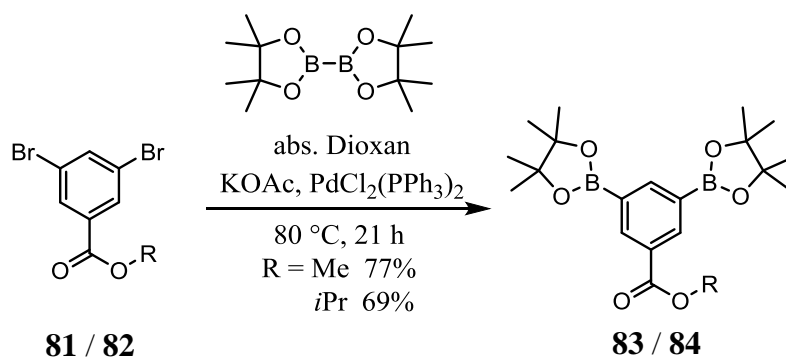
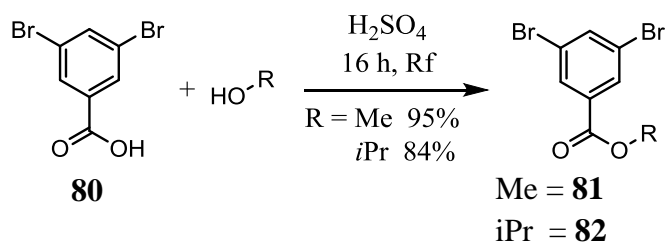
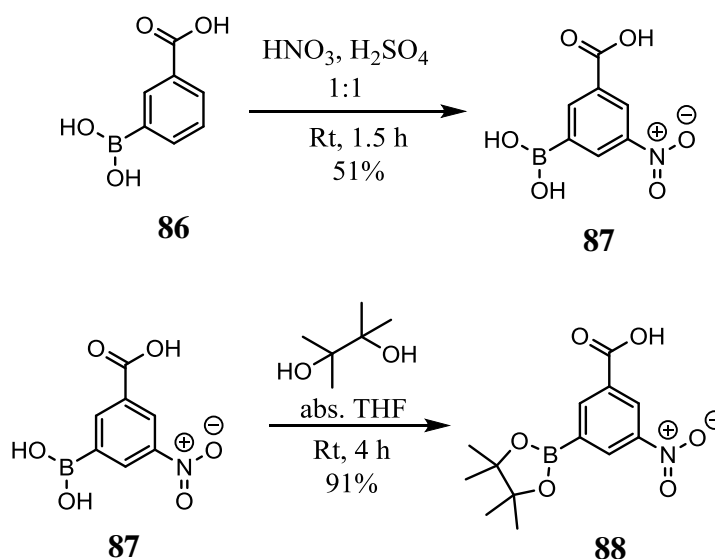


Abb. 60: Synthese des Methyl- 83 und Isopropylesters 84.

Da Carbonsäuren in vielen Lösungsmitteln schwer löslich sind, erfolgte die Umsetzung von 80 mit Isopropanol und Methanol in die jeweiligen leichter löslichen Ester. Bei diesen Veresterungen konnte der Isopropylester 82 mit 84% Ausbeute und der Methylester mit



Verbindung **88** (Abb. 63) erfolgte, um im späteren Verlauf dieser Arbeit zu untersuchen, ob eine Nitrogruppe wie bei **88** einen negativen Effekt auf die flammenhemmende Wirkung des Bors hat. Auch war denkbar, dass durch den stärkeren elektronenziehenden Effekt der Nitrogruppe die Anbindung bei einer Modifizierung, wie bei DRAFZ mit fluorierten Verbindungen gut zu erkennen war, gesteigert werden könnte. DRAFZ konnte zeigen, dass die fluorierten Verbindungen umso besser angebunden hatten, je mehr Fluoratome am aromatischen Ring gebunden waren.<sup>[86]</sup> Die Nitrierung der Verbindung **86** gelang so, wie von RAMALINGAM beschrieben (Abb. 63, oben).<sup>[111]</sup> Das Produkt **87** wurde mit einer Ausbeute von 51% isoliert und im anschließenden Schritt mit Pinacol zu **88** in 91% Ausbeute umgesetzt.



**Abb. 63:** Herstellung der Carbonsäure **88** durch Nitrieren von **86** und anschließendes Verestern der Boronsäure **87** mit Pinacol.<sup>[111]</sup>

Da von LAUFER und WERTZ auch schwefelhaltige Verbindungen mit flammenhemmenden Eigenschaften beschrieben worden waren, war es ein Ziel, ebenfalls eine schwefelhaltige Carbonsäure herzustellen und deren flammenhemmenden Eigenschaften zu untersuchen.<sup>[21,41]</sup> So wurde von LAUFER ein Gemisch aus dem Natriumsalz der Polyvinylsulfonsäure, das mit Chitosan kombiniert worden war, erfolgreich als Flammenschutzmittel für Polyurethanschäume eingesetzt.<sup>[41]</sup> Der erste Schritt der Synthese der gewünschten Verbindung **92** wurde nach BARBUCEANU erfolgreich mit einer Ausbeute von 89% durchgeführt (Abb. 64). Hier konnte das Sulfonsäurefluorid **89** mit Phenyllithium (**90**) zu **91** umgesetzt werden.

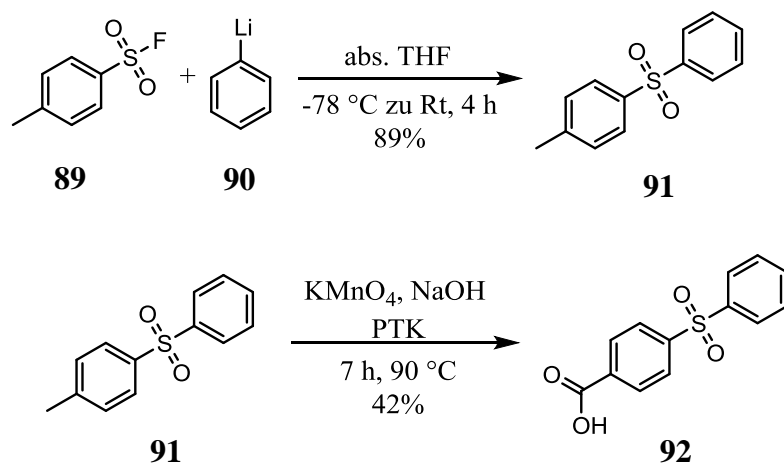


Abb. 64: Zweistufige Synthese der Carbonsäure **92**.<sup>[112]</sup>

Bei der anschließenden Oxidation von **91** mit Kaliumpermanganat im basischen Milieu wurde die Carbonsäure **92** in 42% Ausbeute isoliert. Alternativ wurde versucht, **92** nach ISHII mit elementarem Sauerstoff und einem Cobaltkatalysator in Essigsäure oder Acetonitril zu oxidieren.<sup>[108,109]</sup> Diese Oxidationen nach ISHII waren nicht erfolgreich, weshalb die Oxidation mit Kaliumpermanganat für die Verbindung zu **92** bevorzugt wurde. Die Carbonsäure **92** wurde weiterführend noch aktiviert und kovalent an das Naturmaterial angebunden. Abschließend erfolgte dann der Test der flammenhemmenden Eigenschaften.



### 3.2 Synthese 1*H*-Benzotriazol-aktiver Carbonsäuren

Die zuvor hergestellten Carbonsäuren aus Abb. 65 sowie einige kommerziell erhältliche wurden im Folgenden mit 1*H*-Benzotriazol (**51**) und Thionylchlorid (**50**) nach NAMYSLO und KAUFMANN aktiviert (Abb. 66).<sup>[82,92]</sup>

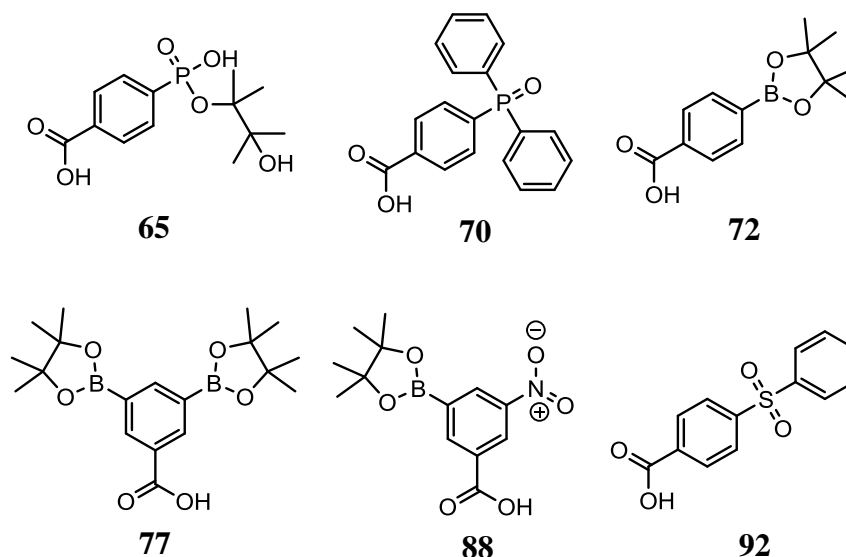


Abb. 65: Überblick über die für die Aktivierung mit 1*H*-Benzotriazol eingesetzten, aromatischen Carbonsäuren.

Zu diesen gehörten u.a. 4-Fluorbenzoesäure (**93**), welche schon von DRAFZ eingesetzt worden war<sup>[86]</sup>, 4-Methoxyzimtsäure (**94**) und Zimtsäure (**95**). Für die Aktivierung wurden die in den Abb. 65 und Abb. 66 gezeigten aromatischen Carbonsäuren eingesetzt.

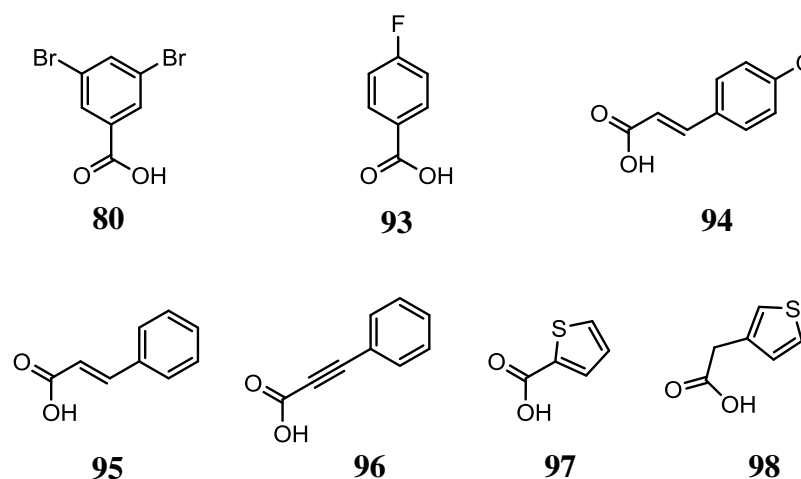
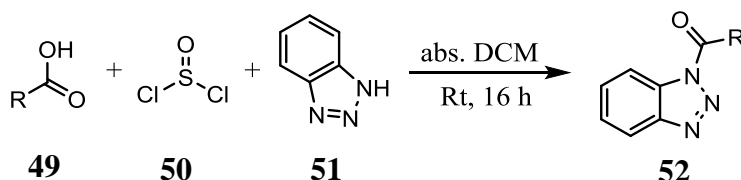


Abb. 66: Überblick über die für die Aktivierung mit 1*H*-Benzotriazol eingesetzten aromatischen Carbonsäuren.

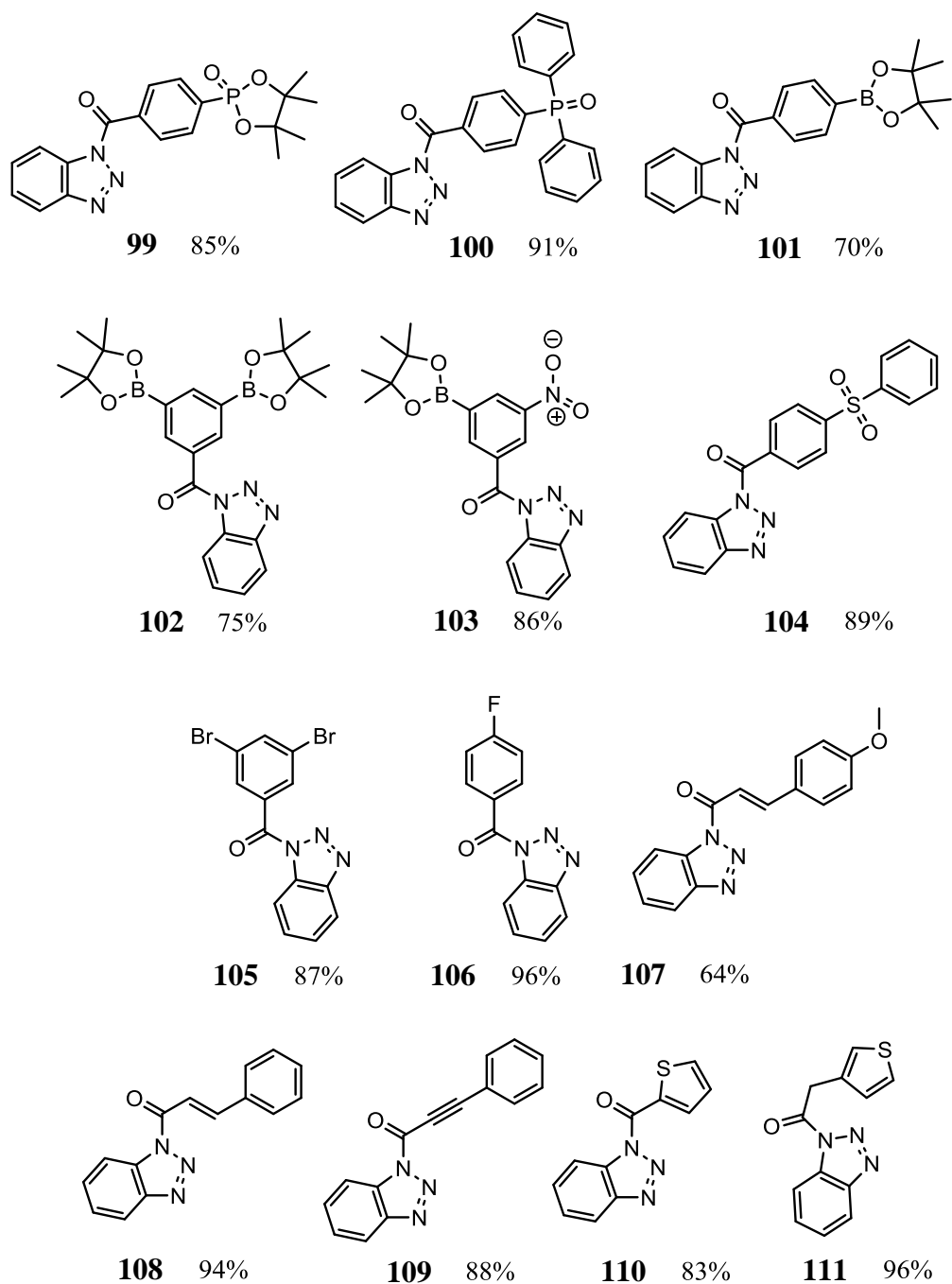
Bis auf die Verbindung **65** konnten alle Carbonsäuren in der Reaktion mit 1.2 Äquivalenten **50** und 3.0 Äquivalenten **51** aktiviert werden (Abb. 67). Bei **65** war es jedoch notwendig, die eingesetzte Menge von **50** auf 2.2 Äquivalente und die von

1*H*-Benzotriazol auf 6.0 Äquivalente zu erhöhen.<sup>[84]</sup> Durch diesen Überschuss war es gelungen, den bei der Oxidation zu **65** geöffneten Fünfring am Phosphor wieder zu schließen, sodass das gewünschte Produkt **99** (Abb. 68) mit einer Ausbeute von 85% isoliert werden konnte.



**Abb. 67:** Allgemeine Vorgehensweise bei der Aktivierung von Carbonsäuren mit Thionylchlorid und 1*H*-Benzotriazol.<sup>[82]</sup>

In der Abb. 68 sind alle hergestellten aromatischen aktivierten Carbonsäuren abgebildet. Diese konnten, bis auf die borhaltigen Verbindungen **101**, **102** und die aktivierte 4-Methoxyzimtsäure **107**, alle mit sehr guten Ausbeuten von über 80% isoliert werden. Bei den genannten Borderivaten und **107** lagen die Ausbeuten um ca. 10 bis 20% niedriger. Besonders auffällig war das bei der Verbindung **101**, bei der nur 70% Produkt isoliert werden konnte. Weiterhin konnte durch die Synthese der Borverbindung **101** und der Phosphorverbindung **99** untersucht werden, wie gut diese im späteren Verlauf der Arbeit an die genutzten Naturstoffe anbinden. Somit konnte mit diesen beiden Stoffen ein direkter Vergleich strukturell vergleichbarer Heterocyclen durchgeführt werden. Die hergestellten Phosphor-, Bor- und Schwefelverbindungen (Abb. 68) wurden mit dem Ziel synthetisiert, die beiden Naturmaterialien Hanf und Holz in den folgenden Modifizierungen effektiv gegen Flammen zu schützen und somit langfristig Ressourcen zu schonen. Für einen möglichen UV-Schutz der oben erwähnten Naturprodukte mit den Verbindungen **94** bis **96** wurden die aktivierten Derivate **107** bis **109** herangezogen. Zusätzlich zu den aromatischen (Abb. 68) wurden noch aliphatische Carbonsäuren aus Abb. 69 aktiviert. Dabei war es beabsichtigt, insbesondere die Verbindungen **112** und **113** zu nutzen, um Hanffasern zu modifizieren.



**Abb. 68:** Überblick über die synthetisierten aromatischen, aktivierten Carbonsäuren.

Die so erhaltenen funktionalisierten Fasern wurden dann als Haftvermittler in Polypropylen eingebettet zwischen dem unpolaren Polymer und den polaren Fasern. Dadurch sollte die Stabilität des Faserverbundwerkstoffs verbessert werden.

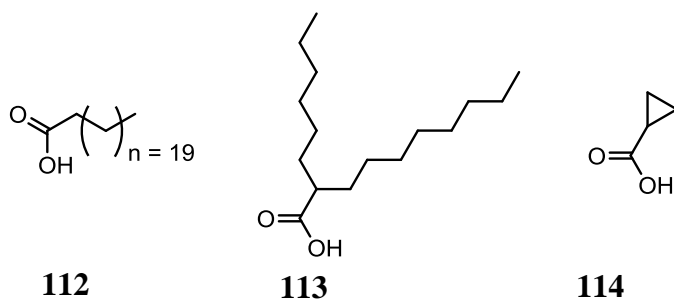


Abb. 69: Verwendete aliphatische Carbonsäuren.

Die Verbindungen aus Abb. 70 konnten alle mit sehr guten Ausbeuten von etwa 90% und mehr dargestellt werden. Die Stoffe **115** und **116** wurden ebenfalls synthetisiert, um nach ihrer Anbindung die haftvermittelnden Eigenschaften zu untersuchen. Die lineare Verbindung **115** sollte dabei einen anderen Einfluss auf die Stabilität des Werkstücks haben als das verzweigte Molekül **116**. Im Gegensatz dazu sollte mit **117** eine geringere Hydrophobisierung erreicht werden.

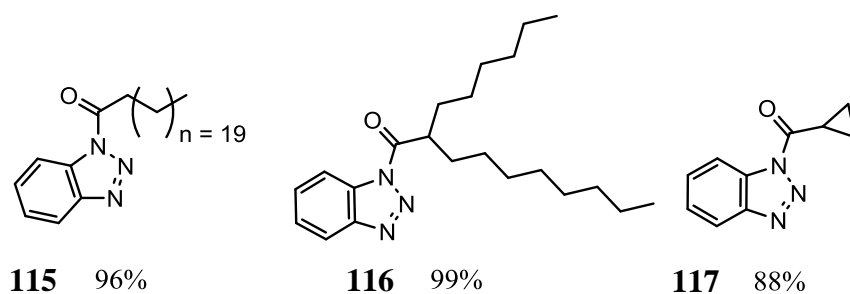
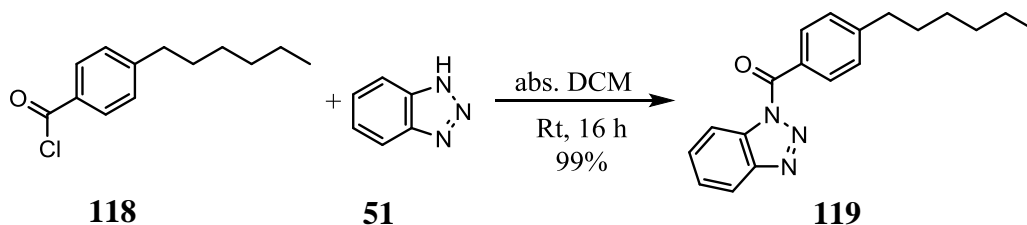


Abb. 70: Synthetisierte aliphatische aktivierte Carbonsäuren.

Verbindung **119** konnte aus dem Carbonsäurechlorid **118** und dem 1*H*-Benzotriazol (**51**) mit 99% Ausbeute synthetisiert werden (Abb. 71). Diese Verbindung konnte im weiteren Verlauf ebenfalls an Hanffasern angebunden und auf die haftvermittelnden Eigenschaften in Kombination mit dem Polypropylen untersucht werden.

Abb. 71: Aktivierung des Benzoylchlorids **118** mit 1*H*-Benzotriazol (**51**).

Um im Weiteren auch aktivierte Carbonsäuren für die Modifizierung nutzen zu können, welche sich mit Thionylchlorid nicht aktivieren ließen, da diese empfindlich gegenüber dem Thionylchlorid und dem bei der Reaktion entstehenden HCl und SO<sub>2</sub> sind, wurde eine weitere Aktivierung nach KATRITZKY angewendet. Das 1*H*-Benzotriazol (**51**) reagierte mit dem Methylsulfonylchlorid (**120**) zu der Verbindung **121**.<sup>[113]</sup> Dabei konnte eine Ausbeute von 62% erreicht werden (Abb. 72).

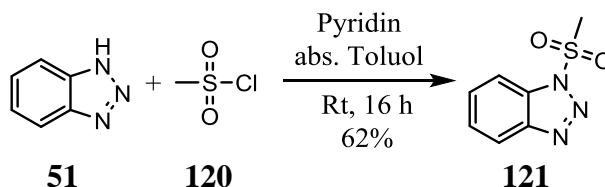


Abb. 72: Synthese der Verbindung **121**.<sup>[113]</sup>

In der sich anschließenden Aktivierung von *p*-Fluorbenzoesäure nach KATRITZKY mit der zuvor hergestellten Verbindung **121** konnte gezeigt werden, dass die Verbindung **121** gut geeignet ist, um 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierte Carbonsäuren ohne Thionylchlorid herstellen zu können (Abb. 73).<sup>[113]</sup>

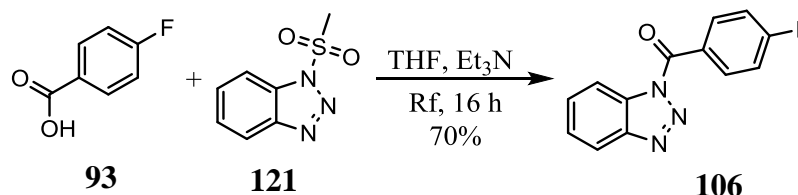


Abb. 73: Aktivierung der *p*-Fluorbenzoesäure mit Verbindung **121**.<sup>[113]</sup>

Bei dieser Reaktion konnte die aktivierte Säure **106** mit einer Ausbeute von 70% isoliert werden. Um eine zusätzliche dritte Methode für die Aktivierung zur Verfügung zu haben, wurde die zuvor verwendete Carbonsäure noch mit DCC (**122**) und **51** umgesetzt (Abb. 74).<sup>[114]</sup> In diesem Fall konnte das Produkt **106** nur in 54% Ausbeute isoliert werden.

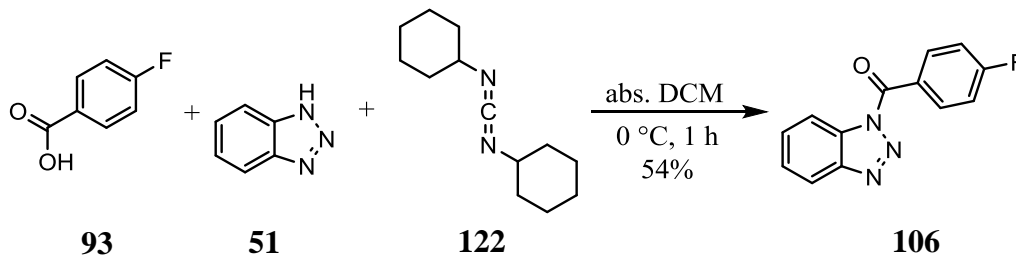


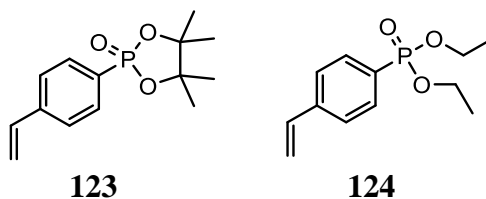
Abb. 74: Aktivierung der *p*-Fluorbenzoesäure (**93**) mit DCC (**122**) und 1*H*-Benzotriazol (**51**).<sup>[114]</sup>

Daraus ergibt sich, dass für unempfindliche Carbonsäuren die Umsetzung mit Thionylchlorid und 1*H*-Benzotriazol nach NAMYSLO und KAUFMANN zu bevorzugen war, da mit dieser Methode die besten Ausbeuten erreicht werden konnten.<sup>[82]</sup> Bei der aktivierten *p*-Fluorbenzoesäure (**106**) war es so möglich, 96% des Produktes zu isolieren. Bei der Variante mit **121** konnten nur 70% und bei der mit DCC (**122**) sogar nur 54% des Produktes isoliert werden. Somit ist die Aktivierung nach den letzten beiden Varianten nur dann zu bevorzugen, wenn die mit Thionylchlorid nicht zum Erfolg führt.

### 3.3 Weitere Synthesen

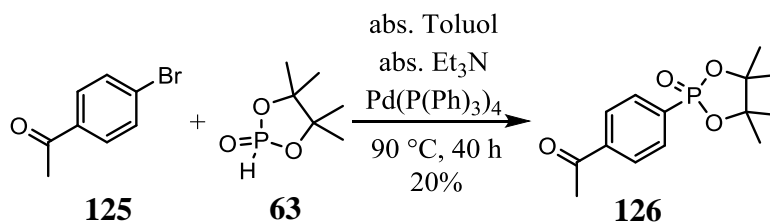
Durch die Anbindung eines geeigneten Starters an die Holzoberfläche können Materialien wie Holz oder auch Hanf durch eine sich an die Funktionalisierung anschließende *Atom Transfer Radical Polymerisation* (ATRP) ein zweites Mal modifiziert werden. In früheren Arbeiten von KANG und YU war dies gelungen.<sup>[115,116]</sup> So konnte von KANG  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid kovalent an Cellulose gebunden und sodann als ATRP-Starter genutzt werden.<sup>[115]</sup> Von YU wurde Holz mit dem zuvor genannten Baustein modifiziert und anschließend erfolgreich die ATRP mit 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat durchgeführt.<sup>[116]</sup> In späteren Arbeiten von KANG konnten verschiedene cellulosehaltige Materialien wie Ramie, Holz oder Baumwolle mit dem Initiator funktionalisiert werden. Die anschließende Polymerisation erfolgte dann mit verschiedenen Monomeren. Zu diesen gehörten Methylmethacrylat, Styrol oder auch Glycidylmethacrylat.<sup>[115]</sup>

Es erfolgte jedoch noch keine ATRP von der Holz- oder Hanfoberfläche mit einem phosphorhaltigen Monomer, wie den potenziellen Monomeren **123** und **124** (Abb. 75). Somit war es Ziel, eines der beiden abgebildeten Monomere herzustellen, damit diese von SÖFTJE<sup>[117]</sup> als Monomere für eine anschließende Polymerisation genutzt werden könnten. Dabei wurde von mit  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromid modifiziertem Holz und Hanffasern ausgegangen. Erwünscht war es hier wiederum, einen dauerhaften Flammschutz für das Material zu erreichen.



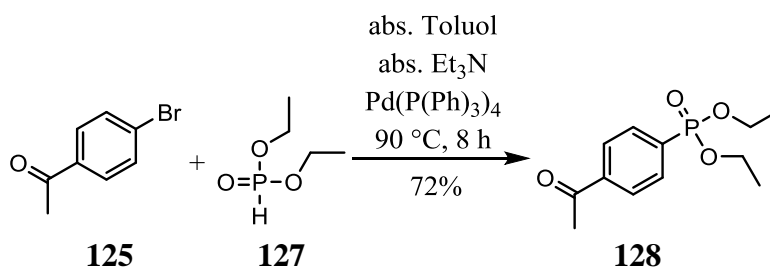
**Abb. 75:** Mögliche Co-Monomere für Polymerisationen, die von der Materialoberfläche ausgehen.

Zuerst war es Ziel, das Derivat **123** (Abb. 75) herzustellen, indem 4-Bromacetophenon (**125**) mittels Palladiumkatalyse mit **63** gekuppelt wurde (Abb. 76).<sup>[106]</sup> Das Produkt **126** konnte erfolgreich synthetisiert werden, jedoch nur mit einer Ausbeute von maximal 20% (Abb. 76). Da diese Ausbeute hinsichtlich einer späteren Anwendung von **126** in einem größeren Maßstab nicht ausreichend ist, wurde die analoge Verbindung **128** hergestellt (Abb. 77).



**Abb. 76:** Synthese von Verbindung **126** mittels Palladiumkatalyse und mit **63**.<sup>[106]</sup>

Die Synthese von **128** war mit 72% deutlich erfolgreicher als die Reaktion zu **126**. Neben dieser Steigerung der Ausbeute konnte die Reaktionszeit von 40 h auf 8 h verringert werden.<sup>[106]</sup>



**Abb. 77:** Synthese des Ketons **128** aus **127** und dem 4-Bromacetophenon (**125**).<sup>[106]</sup>

Die anschließende Reduktion der Ketogruppe mit Natriumborhydrid zu dem Alkohol **129** erfolgte innerhalb von 15 min nach BEHFELD (Abb. 78).<sup>[118]</sup> Isoliert wurde das Produkt in 68% Ausbeute.

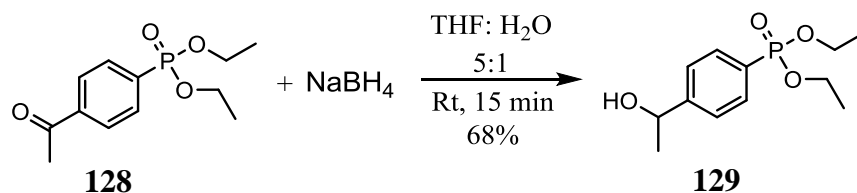


Abb. 78: Reduktion des Ketons **128** zum Alkohol **129**.<sup>[118]</sup>

Die sich daran anschließende Eliminierung der Hydroxylgruppe von **129** nach BEHFELD mit Kaliumhydrogensulfat in abs. THF konnte, aufgrund von Polymerisation oder Zersetzung des Phosphonsäureesters **129**, nicht erfolgreich durchgeführt werden (Abb. 79).<sup>[118]</sup> Aus diesem Grund war es notwendig, die gewünschte Verbindung **124** auf einem anderen Weg herzustellen.

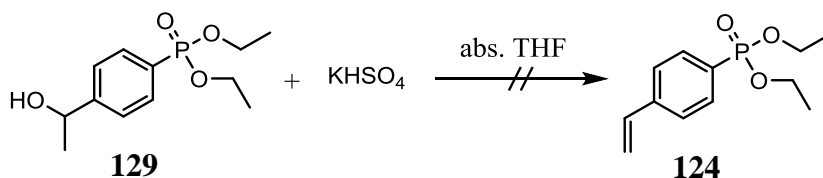


Abb. 79: Versuchte Eliminierung von **129** zu **124**.

Zur Optimierung der gesamten Synthese von **124** erfolgte nun die Reaktion mit 4-Bromstyrol (**130**) und Diethylphosphit (**127**) (Abb. 80). Mit Hilfe eines Palladiumkatalysators konnten beide Verbindungen erfolgreich nach HIRAO in 8 h mit 80% Ausbeute gekuppelt werden.<sup>[106]</sup> Mit dieser einstufigen Synthese sollte es auch möglich sein, **124** später in technischen Größenordnungen herzustellen.

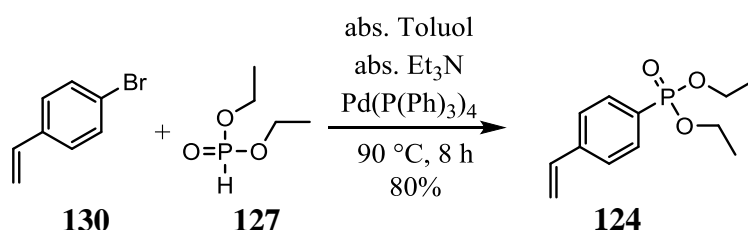


Abb. 80: Alternative palladiumkatalysierte Synthese der Verbindung **124**.

Mit der ATRP und dem phosphorhaltigen Monomer **124** könnten Werkstücke mit einem sehr guten und vor allem dauerhaften Flammschutz zugänglich gemacht werden, z. B. für stark brandgefährdete Außenbereiche.



### 3.4 Kovalente Modifizierungen

Die kovalente Modifizierung nach NAMYSLO und KAUFMANN wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht ausschließlich mit 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierten Carbonsäuren, sondern auch sowohl mit Säurechloriden als auch DCC als Veresterungsreagenz durchgeführt. DCC wurde genutzt, um die Bandbreite der verschiedenen angebundenen Carbonsäuren zu vergrößern und so dem Material mehr neue oder/und verbesserte Eigenschaften zu geben. Gleichzeitig konnte so auch auf die unterschiedlichen Materialeigenschaften eingegangen und der Prozess für die entsprechenden Materialien optimiert werden. Entgegen den früheren Arbeiten von DRAFZ, KALDUN, NAMYSLO und KAUFMANN wurde in diesem Fall nicht nur mit Kiefernspiltholz gearbeitet.<sup>[82,86,87,92]</sup> In dieser Arbeit erfolgte erstmals die Modifizierung von Hanffasern und Hanfgeweben, welche aus dem Bast der Pflanze gefertigt waren. Zusätzlich wurde auch das zuvor schon genutzte Kiefernspiltholz modifiziert. Außerdem wurden erstmals Brennesselfasern eingesetzt um zu zeigen, dass mit dieser Methode ebenso auf chemischem Wege die Fasern optimiert werden können. Einige Modifizierungen erfolgten zusätzlich mit Buchen- und Ahornfurnier sowie Baumwollstoff und Kenaffasern.

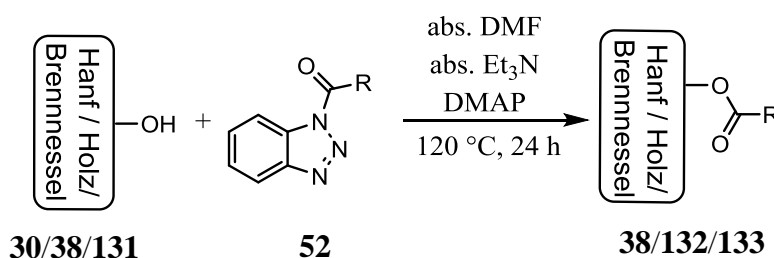
Das Hauptaugenmerk lag jedoch auf der Modifizierung von Hanf und Holz mit verschiedenen potenziellen Flammschutzmitteln, deren Untersuchung und Validierung hinsichtlich Brandhemmung, Dauerhaftigkeit und Abbauprodukten bei einer Pyrolyse der modifizierten Naturmaterialien.

Hanffasern, modifiziert mit Alkylverbindungen, wurden im weiteren Verlauf ebenfalls für die Herstellung von NFK genutzt.

Alle Naturmaterialien wurden in einer Soxhlet-Extraktion vor der Modifizierung gereinigt. Sie erfolgte über 24 h mit einem Gemisch aus Toluol, Methanol und Aceton zur Entfernung verschiedener Extraktstoffe aus Hanf und Holz. Nach dieser Extraktion wurde das Material für 24 h bei 105 °C getrocknet. Die so vorbereiteten Naturstoffe wurden der Modifizierung mit verschiedenen aktivierten Carbonsäuren unterzogen. Abschließend erfolgte eine erneute Extraktion für 24 h, um nicht umgesetztes Edukt und die Reaktanden aus dem Material zu entfernen. Zuletzt wurden die modifizierten Proben bei 105 °C für 24 h getrocknet.<sup>[86]</sup>

### 3.4.1 Kovalente Modifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-aktivierten Carbonsäuren

Die Modifizierung der Naturmaterialien mit den 1*H*-Benzotriazol-aktivierten Carbonsäuren erfolgte immer unter denselben Bedingungen, wie u.a. schon bei DRAFZ und KALDUN.<sup>[82,83,86,87]</sup> Modifiziert wurde in abs. DMF mit abs. Triethylamin als Base und DMAP als Katalysator (Abb. 81). Die Reaktion erfolgte, bis auf wenige Ausnahmen, immer bei 120 °C über einen Zeitraum von 24 h mit den Verbindungen aus den Abb. 82, Abb. 87 und Abb. 88. Alle Reaktionen wurden mit einer Standardkonzentration von 7.0 mmol/g der aktivierten Carbonsäure durchgeführt.



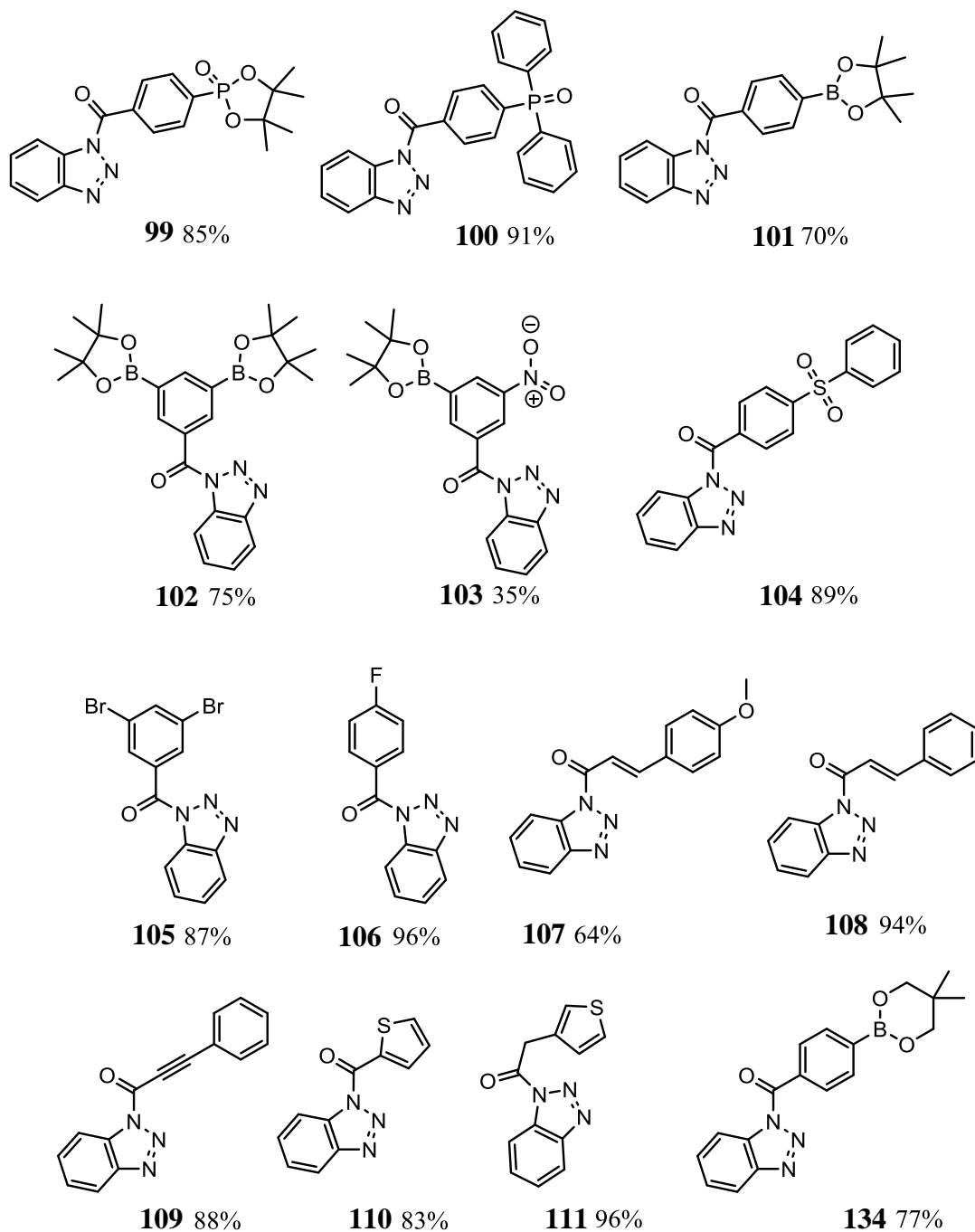
**Abb. 81:** Allgemeine Vorgehensweise bei der Modifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-aktivierten Carbonsäuren.

Bei den Verbindungen **99** – **103** (Abb. 82), **134** und T3P® (**140**) (folgendes Kap. 3.4.2) erfolgte die Reaktion zusätzlich mit Konzentrationen von 3.5 und 1.0 mmol/g, um im späteren Verlauf der Arbeit zu untersuchen, ab welcher Substanzmenge bereits ein effektiver Flammenschutz auftritt. Die Modifizierung der Naturmaterialien Hanf und Holz erfolgte mit **99** – **103**, **134** und **140**. Auf die Effektivität dieser Verbindungen wird im weiteren Verlauf (Kap. 4.1 und 4.2) noch genauer eingegangen. Weitere Substanzen wie **104** – **111** und **115** – **119** wurden u.a. eingesetzt (Abb. 82), um eine verbesserte Dauerhaftigkeit durch Hydrophobisierung oder UV-Schutz zu erreichen. Die Optimierung von Hanf mit den Verbindungen **99** – **103** und **134** erfolgte, wie schon zuvor erwähnt, bei den Standardbedingungen über 24 h bei 120 °C. Dabei zeigte sich, dass die Ergebnisse mit der Verbindung **99** und **100** aus der vorangegangenen Arbeit reproduziert und bestätigt werden konnten.<sup>[84]</sup>

#### 3.4.1.1 Modifizierung mit Phosphor- und Borverbindungen

Verbindung **99** wurde mit einem QCO von bis zu 0.23 mmol/g und **100** mit einem Wert von 0.29 mmol/g erfolgreich angebunden. Auffällig dabei war, dass mit **100** eine außer-

gewöhnlich gute Reproduzierbarkeit bei Konzentrationen von 7.0 und 3.5 mmol/g erreicht werden konnte (vgl. Tab. 5).



**Abb. 82:** Aromatische Verbindungen, mit denen Hanf und Holz modifiziert wurden.

So wurden Abweichungen im WPG von lediglich 0.1% und im QCO von maximal 0.02 mmol/g beobachtet. Dieses war aufgrund des natürlichen Ursprungs des Materials ein

gutes Ergebnis, da alle anderen Modifizierungen, die in den Tab. 5 und Tab. 6 aufgeführt sind, trotz gleicher Konzentration des Edukts teils sehr stark voneinander abweichen.

**Tab. 5:** Erreichte WPG und QCO Werte für die Modifizierung von Hanf bei 120 °C in 24 h.

Genutzte Verbindung	WPG [%]	QCO [mmol/g]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
Konzentration	7.0 mmol/g		3.5 mmol/g		1.0 mmol/g	
<b>99</b>	4.6 – 6.3	0.17 – 0.23	2.2 – 4.4	0.08 – 0.16	0.8 – 1.4	0.03 – 0.05
<b>100</b>	8.8 – 8.9	0.29	4.7 – 5.3	0.15 – 0.17	2.2 – 4.8	0.07 – 0.16
<b>101</b>	0.5 – 1.0	0.02 – 0.04	-0.5 – 0.5	0.00 – 0.02	-0.5 – 0.0	–
<b>102</b>	-0.2 – 3.5	0.00 – 0.10	0.0 – 1.5	0.00 – 0.04	-7.2 – 4.9	0.00 – 0.14
<b>103</b>	0.7 – 3.1	0.03 – 0.11	1.0 – 2.8	0.04 – 0.10	-1.2 – 0.2	0.00 – 0.01
<b>134</b>	0.7 – 0.9	0.03 – 0.04	-0.6 – 0.5	0.00 – 0.01	-1.9 – -1.0	–

Neben diesem Ergebnis konnte noch gezeigt werden, dass die genutzten Borverbindungen (**101 – 103, 134**) bei Hanf um ein Vielfaches schlechter angebunden hatten als bei Holz, sodass bei allen dieser Stoffe bei 1 mmol/g negative WPG-Werte erreicht wurden. Bei **102** war die angebundene Stoffmenge bei 7 mmol/g teils so gering, dass dort schon Gewichtsverluste auftraten (Tab. 5). Der Tab. 5 ist zudem noch zu entnehmen, dass bei 1 mmol/g mit **102** die besten Ergebnisse mit 4.9% erreicht werden konnten. Dieses stand jedoch in starkem Kontrast zu den bisherigen WPG-Werten der anderen genutzten Substanzen. Eine abschließende Erklärung dafür konnte noch nicht gefunden werden. Bei allen anderen Modifizierungsreagenzien kam es zu den erwarteten Resultaten, dass mit verringerter Eduktmenge auch die Menge an angebundener Substanz sinkt. Jedoch waren wie z.B. bei **99**, die Übergänge vom einen zum nächsten Konzentrationsschritt fließend, da der beste Wert von 3.5 mmol/g dem niedrigsten von 7 mmol/g entsprach (Tab. 5). Neben den beobachteten Gewichtszunahmen konnte die Modifizierung auch mittels ATR-IR-Spektroskopie bestätigt werden. In der Abb. 83 sind die Spektren von unmodifiziertem Hanf (schwarz) und Hanf, welcher jeweils mit den drei aktivierten Carbonsäuren **99 – 101** modifiziert worden war, zu sehen. Der unmodifizierte Hanf wies bei 1700 cm<sup>-1</sup> keine Carbonylschwingung auf. Da bei den anderen drei Spektren diese Bande, die mit Pfeilen markiert ist, eindeutig zu identifizieren war, waren die Modifizierungen erfolgreich.

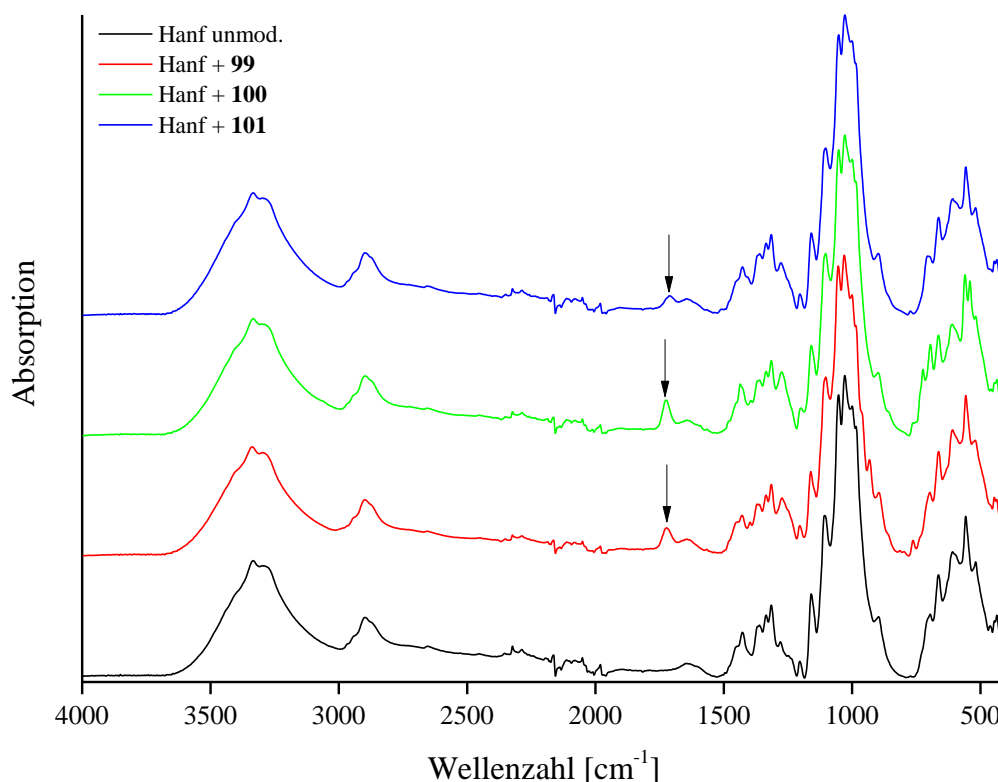
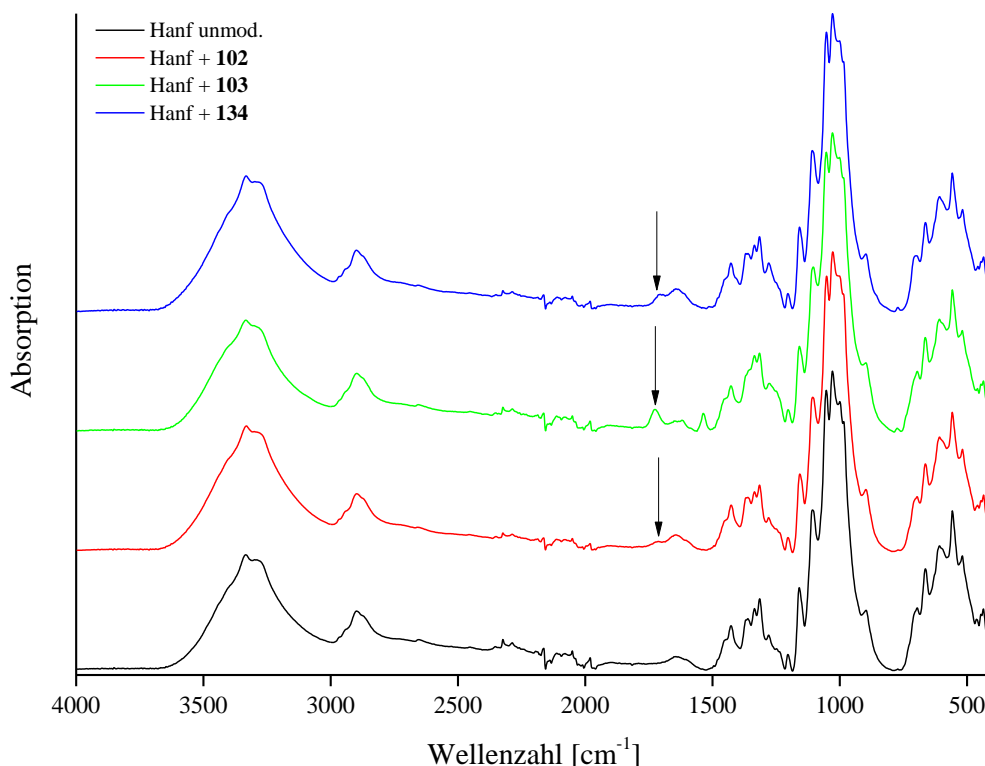


Abb. 83: ATR-IR-Spektren von unmodifiziertem Hanf und Hanf modifiziert mit **99**, **100** und **101**.

Die neue Bande konnte nur durch die kovalente Modifizierung in das Material eingebracht worden sein, da die Carbonylgruppe Teil des Modifizierungsreagenzes ist. Auch die Modifizierungen von Hanf mit **102**, **103** und **134** waren erfolgreich, mit einer Carbonylbande bei etwa  $1700\text{ cm}^{-1}$ , siehe Abb. 84. Es war somit möglich, Hanf mit diesen Verbindungen erfolgreich zu funktionalisieren. Es bestätigte sich, dass aus der Verringerung der Konzentration auch ein geringeres Ausmaß der Anbindung resultiert. Mit Verbindung **99** war es noch möglich zu zeigen, dass auch niedrige Konzentrationen der aktivierten Carbonsäure zu einer erfolgreichen Modifizierung führen können (Tab. 6).



**Abb. 84:** ATR-IR-Spektren von Hanf, modifiziert mit **102**, **103** und **134**, im Vergleich zu unmodifiziertem Hanf.

Hier zeigte sich jedoch, dass keine Unterschiede zwischen 0.7 mmol/g und 0.5 mmol/g mehr vorhanden waren und beide Konzentrationen zu vergleichbaren WPG- und QCO-Werten von etwa 2.0% und 0.8 mmol/g führten.

**Tab. 6:** Weitere Modifizierungen von Hanf mit **99** bei niedrigeren Konzentrationen.

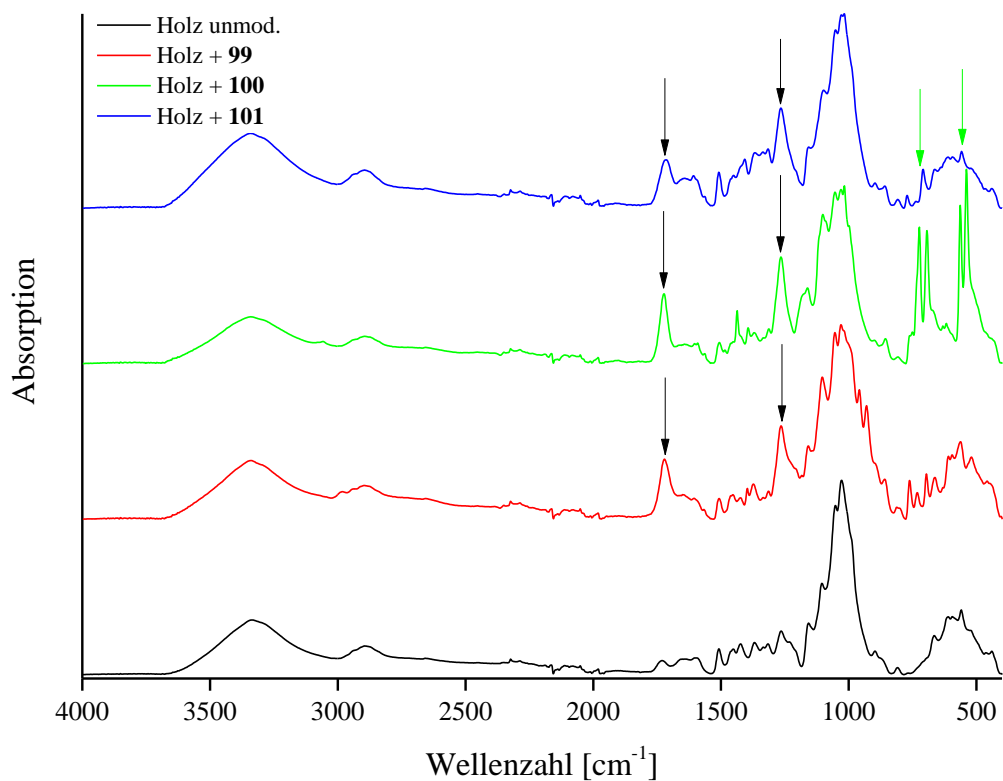
Konzentration [mmol/g]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
<b>0.7</b>	1.5 – 2.2	0.06 – 0.09
<b>0.5</b>	1.4 – 2.7	0.05 – 0.10

Somit war es möglich und damit sehr wirtschaftlich, auch mit sehr geringen Substanzmengen gute Ergebnisse zu erzielen. Die Modifizierung von Holz (Kiefernspaltholz) mit den Verbindungen, die zuvor bei Hanf genutzt wurden, konnte auch hier eindeutig bestätigt werden. Dieses erfolgte wie zuvor über die Gewichtszunahme und die ATR-IR-Spektren. Wie schon bei Hanf zeigte die Verbindung **102** in diesem Fall ebenso die schlechtesten Anbindungsraten, da auch hier, wie bei Hanf, bei 7 mmol/g schon negative WPG-Werte beobachtet wurden (Tab. 7).

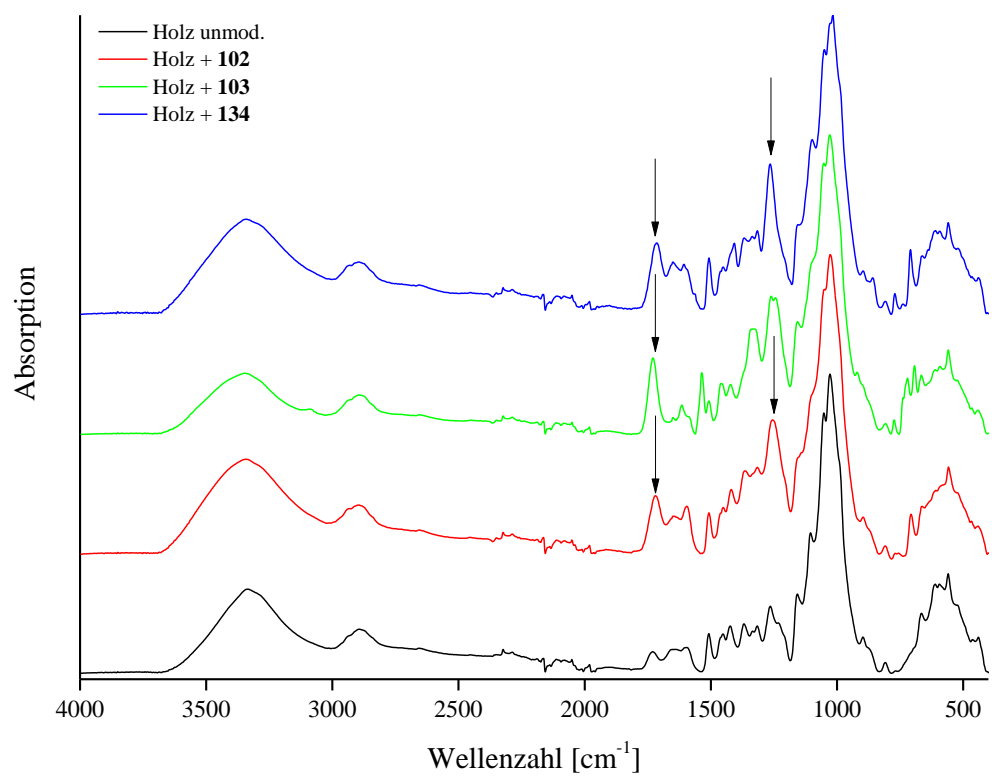
**Tab. 7:** Erreichte Modifizierungswerte für die Modifizierung von Holz bei 120 °C über 24 h.

Verwendete Verbindung	WPG [%]	QCO [mmol/g]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
Konzentration	7.0 mmol/g		3.5 mmol/g		1.0 mmol/g	
<b>99</b>	21.8 – 25.3	0.81 – 0.94	10.9 – 14.3	0.41 – 0.53	2.7 – 4.3	0.10 – 0.16
<b>100</b>	18.5 – 32.2	0.60 – 1.05	14.6 – 15.6	0.48 – 0.51	0.6 – 8.9	0.02 – 0.29
<b>101</b>	3.7 – 6.0	0.16 – 0.26	2.5 – 3.7	0.11 – 0.16	-0.9 – -0.5	–
<b>102</b>	-0.8 – 1.2	0.00 – 0.03	-0.4 – 0.2	0.00 – 0.01	-1.9 – -1.5	–
<b>103</b>	6.3 – 8.6	0.23 – 0.31	1.1 – 3.5	0.04 – 0.13	-2.0 – -1.5	–
<b>134</b>	4.7 – 6.9	0.22 – 0.32	2.0 – 3.4	0.09 – 0.16	0.4 – 0.9	0.02 – 0.04

Es wurden vergleichbare Ergebnisse wie bei Hanf erhalten. Mit sinkender Konzentration verringerte sich auch die angebundene Menge des Edukts und wie ebenfalls aus Tab. 7 hervorgeht, banden die borhaltigen Verbindungen **101** – **103** und **134** deutlich schlechter an das Material Holz an als die Phosphorverbindungen **99** und **100**. Sehr gut war das bei den strukturell vergleichbaren Verbindungen **99** und **101** zu erkennen. Diese unterschieden sich bis auf den Ersatz des Phosphoratoms von **99** durch das Boratom in **101** nicht. In Tab. 7 ist zu erkennen, dass die Anbindungsraten allein durch den Wechsel des Heteroatoms von Phosphor auf Bor um den Faktor vier kleiner wurden. Das gleiche Ergebnis konnte zuvor auch bei Hanf beobachtet werden (vgl. Tab. 5). Der große Unterschied zwischen Hanf und Holz war jedoch die angebundene Substanzmenge. Bei Holz konnte im Schnitt das drei- bis vierfache der Stoffmenge wie im Fall von Hanf angebunden werden (Tab. 5 und Tab. 7). Für die Anbindungen des Phosphor-tragenden Moleküls **100** waren die Ergebnisse bei Holz nicht so gleichmäßig wie bei Hanf, jedoch konnte hier die deutlich größte Anbindungsrate erreicht werden. Diese konnte bei Verwendung von **100** und Holz um den Faktor vier gegenüber Hanf gesteigert werden. Bei allen anderen genutzten Carbonsäuren war die Anbindung nur um den Faktor drei besser. Dies könnte bei Holz u.a. auf den höheren Anteil des amorphen Lignins zurückgeführt werden. Allgemein galt, je höher der Celluloseanteil, desto geringer wurde die Anbindungsrate. Diese Beobachtung hinsichtlich der Anbindungsrate und des Celluloseanteils wurde auch schon von WEINGARTZ gemacht.<sup>[88]</sup>



**Abb. 85:** ATR-IR-Spektren von Holz modifiziert mit **99**, **100** und **101** und unmodifiziertem Holz.



**Abb. 86:** ATR-IR-Spektren von Holz modifiziert mit **102**, **103** und **134**.



Die Anbindung von **99** – **101** konnte hier wieder mittels ATR-IR eindeutig bestätigt werden, da die angebundenen Stoffmengen deutlich größer waren als zuvor bei Hanf. In den Abb. 85 und Abb. 86 sind wieder die charakteristischen Carbonylschwingungen zu sehen. Zusätzlich können bei Holz in den Abb. 85 und Abb. 86 noch die Ester-C-O-schwingungen (graue Pfeile) bei etwa  $1250\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden. Bei dem grünen Spektrum in der Abb. 85 von mit **100** modifiziertem Holz sind zusätzlich die Deformationsschwingungen der Aromaten bei etwa  $600$  und  $750\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Diese bestätigen ebenfalls die Modifizierung. Da jedoch einige Funktionalisierungen, insbesondere die mit den Borverbindungen, bei Hanf und auch bei Holz nur zu geringen oder gar keinen Anbindungen führten, wurden mit **99**, **100**, **101** und **134** Reaktionen über einen Zeitraum von sieben Tagen bei  $120\text{ °C}$  durchgeführt. Diese erfolgten, um besonders die angebundene Stoffmenge der Borverbindungen zu erhöhen zwecks Verbesserung der flammenhemmenden Wirkung. Aus den Ergebnissen der Tab. 8 geht jedoch hervor, dass die Reaktion über 7 d zwar, wie gewollt, bei **101** und **134** zu dem beabsichtigten Anstieg der WPG- und QCO-Werte führte, diese jedoch nicht wie gewünscht anstiegen. Ziel war eine deutliche Zunahme der Anbindung von mehr als 100%. Erreicht wurden bei Holz und **101** etwa 60% Zuwachs und bei **134** kam es zu keiner nennenswerten Steigerung der Anbindung (Tab. 8). Gleiches galt sowohl für die Modifizierung von Holz mit **99** und **100** als auch für die Funktionalisierung von Hanf mit den vier vorhergehenden Verbindungen (Tab. 8). Auch bei Hanf kam es zu keiner nennenswerten Verbesserung der Modifizierung.

**Tab. 8:** Ergebnisse der Modifizierungen von Hanf und Holz über einen Zeitraum von 7 d bei  $120\text{ °C}$  und mit  $7\text{ mmol/g}$  aktivierter Carbonsäure.

	Hanf		Holz	
Verbindung	WPG [%]	QCO [mmol/g]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
<b>99</b>	10.9	0.41	27.8	1.04
<b>100</b>	8.9	0.29	26.6	0.87
<b>101</b>	3.1	0.13	9.8	0.42
<b>134</b>	2.7	0.12	7.0	0.32

Neben den vorangegangenen Modifizierungen mit den potenziellen Flammenschutzmitteln **99** und **100** wurden noch weitere aktivierte Carbonsäuren für die Funktionalisierung eingesetzt.

### 3.4.1.2 Modifizierungen mit weiteren aktivierten Carbonsäuren

Die aktivierten Alkylcarbonsäuren dienten im Weiteren der Steigerung der Hydrophobizität der Materialien Hanf und Holz. Es wurde dazu mit den in Abb. 87 und Abb. 88 gezeigten Reagenzien modifiziert.

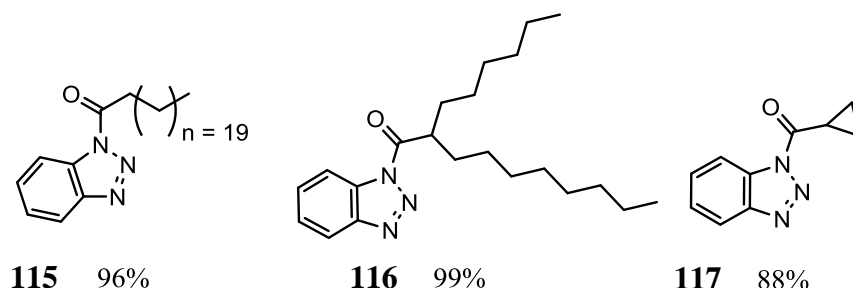


Abb. 87: Eingesetzte aliphatische aktivierte Carbonsäuren.

Zusätzlich wurden noch die aktivierten Carbonsäuren **115**, **116** und **119** als Haftvermittler zwischen polaren Hanffasern und unpolarem PP eingesetzt. Die Modifizierung mit den in den Abb. 87 und Abb. 88 gezeigten Benzotriazolylamiden gelang wiederum an Holz besser als an Hanf. Hier lagen die Unterschiede zwischen einem Faktor zwei (bei **115** und **117**) und dem Faktor sieben bei dem Benzotriazolylamiden **119** (Tab. 9). Dieses lag damit in der schon zuvor beobachteten Größenordnung. Eine Ausnahme bildet die aktivierte Carbonsäure **116**. Bei dieser wurde Hanf mit einem WPG von 2.1% erfolgreich modifiziert, Holz konnte jedoch nicht erkennbar modifiziert werden (Tab. 9).

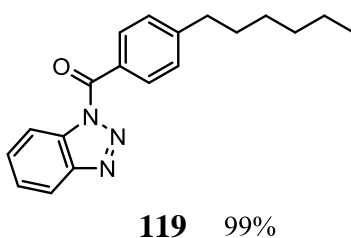


Abb. 88: Zur Modifizierung von Hanf und Holz verwendete aktivierte *p*-Hexylbenzoesäure.

Mit der aktivierten Behensäure **115** wurden, entgegen den Erwartungen, sehr gute Werte der Anbindungen erreicht. So kam es bei Hanf zu einer Gewichtszunahme von 7.1% und bei Holz sogar zu einer von 12.2% (Tab. 9), was im Vergleich zu den anderen aliphatischen Benzotriazolylamiden sehr gute Ergebnisse waren, die als gute Grundlage für die spätere Modifizierung von großen Mengen Hanffasern mit geringen Substanzmengen aktivierter Carbonsäure dienen können.

**Tab. 9:** Modifizierungen von Hanf und Holz bei 120 °C über 24 h mit 7 mmol/g aktivierter Carbonsäure.

Hanf			Holz	
Verbindung	WPG [%]	QCO [mmol/g]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
<b>104</b>	9.7	0.39	18.4	0.75
<b>105</b>	17.3	0.66	54.1	2.05
<b>107</b>	2.9	0.18	6.7	0.41
<b>108</b>	1.1	0.08	6.8	0.52
<b>109</b>	6.5	0.50	6.1	0.47
<b>115</b>	7.1	0.22	12.2	0.38
<b>116</b>	0.2	0.01	-1.5	–
<b>117</b>	2.1	0.29	5.2	0.74
<b>119</b>	0.8	0.04	7.3	0.38

Die Modifizierungen von bis zu 20 g Hanffasern in einem Syntheseschritt führte dazu, dass die Menge der eingesetzten Benzotriazolylamide deutlich verringert werden konnte, da zum einen nur WPG-Werte von ca. 3.0% für die Herstellung bei den NFKs erwünscht waren und zum anderen mit weniger Reagenz teilweise mehr Substanz angebunden werden konnte als mit einer höheren Konzentration (vgl. Tab. 9 und Tab. 10).

**Tab. 10:** Modifizierung von jeweils 10 g (\*) oder 20 g Hanffasern mit **115**, **116** und **119** bei 120 °C über 24 h mit 1.5 mmol/g an aktivierter Carbonsäure.

Verbindung	WPG [%]	QCO [mmol/g]
<b>115</b>	5.4 – 7.5	0.17 – 0.23
<b>116</b>	1.5 – 1.7	0.06 – 0.07
<b>119*</b>	2.2 – 3.3	0.12 – 0.17

Die Unterschiede sind vor allem auf die Konzentration des Edukts zurückzuführen. Bei den Reaktionen mit 7.0 mmol/g Substanz erfolgte die Synthese in 6 mL DMF und mit ca. 60 mg Hanffasern. Bei den Reaktionen mit 20 g wurden hingegen nur 250 mL DMF eingesetzt. Das Reaktionsvolumen wurde somit um den Faktor 40 vergrößert, die Ansatzmenge jedoch um den Faktor 330. Somit war die Konzentration der aktivierten Carbonsäure in der Lösung etwa um den Faktor 8 höher als bei den kleinen Ansätzen mit 60 mg. Dies führt wiederum zu besseren Anbindungen trotz geringerer Eduktmenge. Damit würde dieser Prozess signifikant wirtschaftlicher, wenn in größeren Mengen gearbeitet würde. Die Modifizierungen mit den zuvor genannten Alkylderivaten wurden in

erster Linie für eine optimierte Haftvermittlung bei der Herstellung von NFKs, aber auch zur Hydrophobisierung des genutzten Hanfs durchgeführt. Neben diesen Benzotriazolylamiden wurden Hanf und Holz noch erfolgreich mit den Reagenzien **104**, **105** und **107** – **109** modifiziert. Die Spektren in den Abb. 89 und Abb. 90 bestätigen dies, da in allen Fällen zusätzliche Carbonylschwingungen zu erkennen sind.

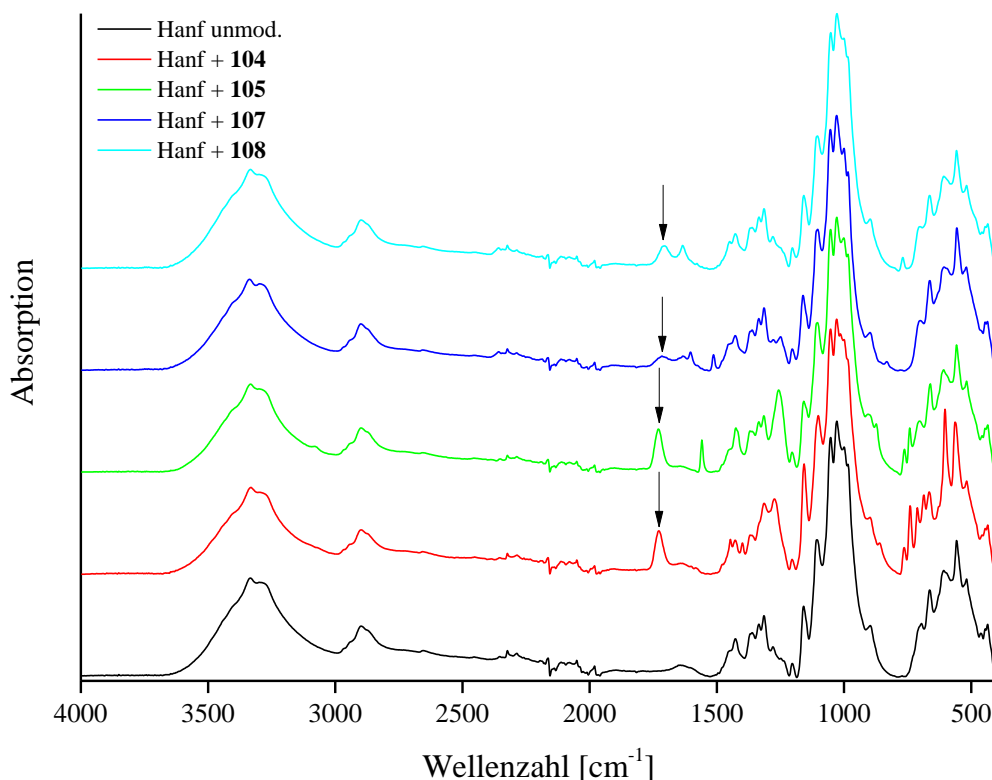


Abb. 89: ATR-IR-Spektren von mit **104**, **105**, **107** und **108** modifiziertem Hanf im Vergleich zum unmodifizierten Hanf.

Die Modifizierung mit der aktivierten 3,5-Dibrombenzoesäure **105** ist hervorzuheben, da mit **105** bei Holz ein sehr hoher WPG-Wert von über 54% erreicht werden konnte (Tab. 9). Mit diesem Wert könnte die Probe primär nicht mehr als Holz angesehen werden. Auch mit der Schwefelverbindung **104** wurden gute bis sehr gute Anbindungsraten erreicht. So konnte Holz u.a. mit 18.4% und Hanf mit 9.7% Gewichtszunahme funktionalisiert werden. Die Verbindung **104** sollte dem Flammenschutz dienen, da von LAUFER schon für andere Schwefelverbindungen beschrieben wurde,<sup>[41]</sup> dass diese flammenhemmende Eigenschaften besitzen. Jedoch zeigten nachfolgende TGA-Untersuchungen bei allen hier eingesetzten Schwefelverbindungen, dass kein flammenhemmender Effekt auftritt. Aus diesem Grund wurden die Modifizierungen von Hanf und Holz mit diesen Verbindungen

(**104**, **110**, **111**) nicht weiter verfolgt. Die erfolgreiche Anbindung dieser drei Moleküle sind in den Abb. 89 und Abb. 90 an den neuen Carbonylbanden zu erkennen.

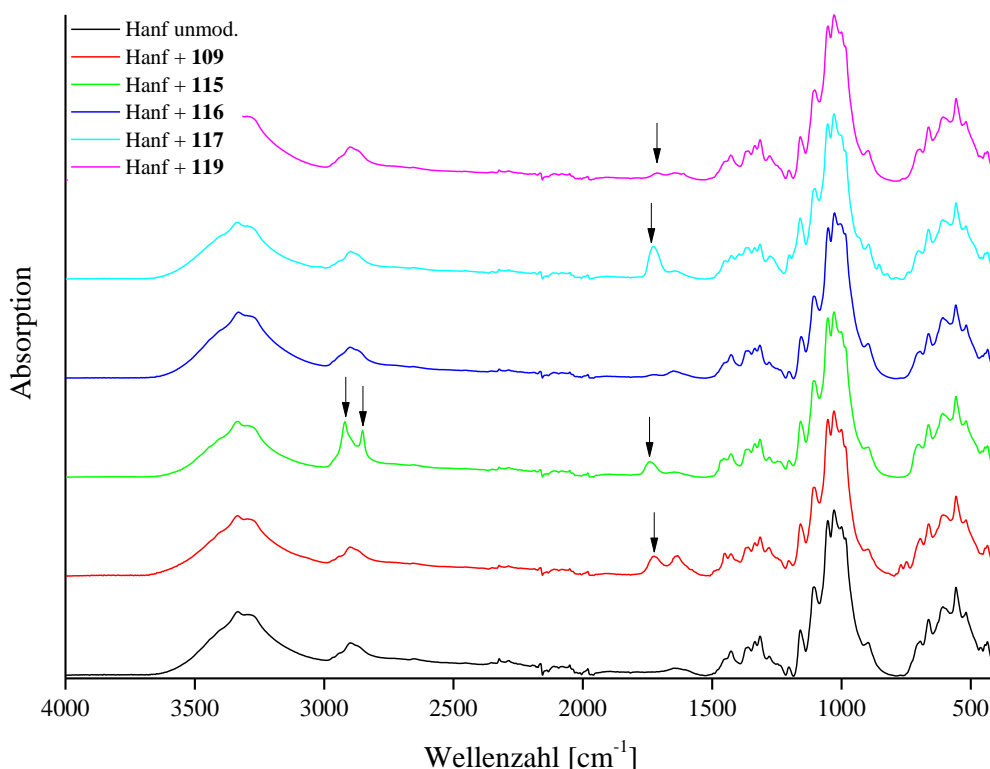


Abb. 90: ATR-IR-Spektren von mit **109**, **115**, **116**, **117** und **119** modifiziertem Hanf.

Alle anderen Verbindungen dienten dem Schutz des Hanfs und Holzes hinsichtlich ihrer wasserabweisenden Eigenschaften. Diese Modifizierungen konnten (Tab. 9, **107** – **109**) erfolgreich mit WPG-Werten von 1.1% bis 6.8% durchgeführt werden. Auch hier war es möglich, die Modifizierung mittels ATR-IR-Messungen zu bestätigen. Der Abb. 89 ist zu entnehmen, dass bei Hanf die Modifizierungen mit **104** bis **108** erfolgreich sind, da das erwartete Carbonylsignal bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  deutlich zu beobachten ist. Gleiches galt auch für die Reaktionen mit den Verbindungen **109**, **115** – **117** und **119**. Auch hier konnte die Carbonylschwingung des Anbindungsreagenzes eindeutig nachgewiesen werden (Abb. 90). Jedoch ist dieses bei **116** und **119** aufgrund der geringen angebundenen Stoffmenge nicht signifikant ausgeprägt. Zusätzlich könnte noch bei **115** die Schwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppen bei ca.  $2900\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden. Diese bestätigen zusätzlich die Anbindung an das Material Hanf (Abb. 90, grün). Auch die Modifizierung von Kenaffasern konnte mit den Verbindungen **115** und **119** erfolgreich durchgeführt werden. Hier wurden für die Verbindung **115** Werte von 6.9% und 0.21 mmol/g und für die aktivierte

*p*-Hexylbenzoesäure **119** 4.4% und 0.23 mmol/g erreicht. Das konnte ebenfalls ATR-IR-spektroskopisch bestätigt werden. Bei der Modifizierung von Holz war das gleiche zu beobachten wie schon zuvor bei Hanf. Bei allen Verbindungen wurde die Modifizierung durch das Auftreten der Carbonylschwingung eindeutig bestätigt (Abb. 91 und Abb. 92).

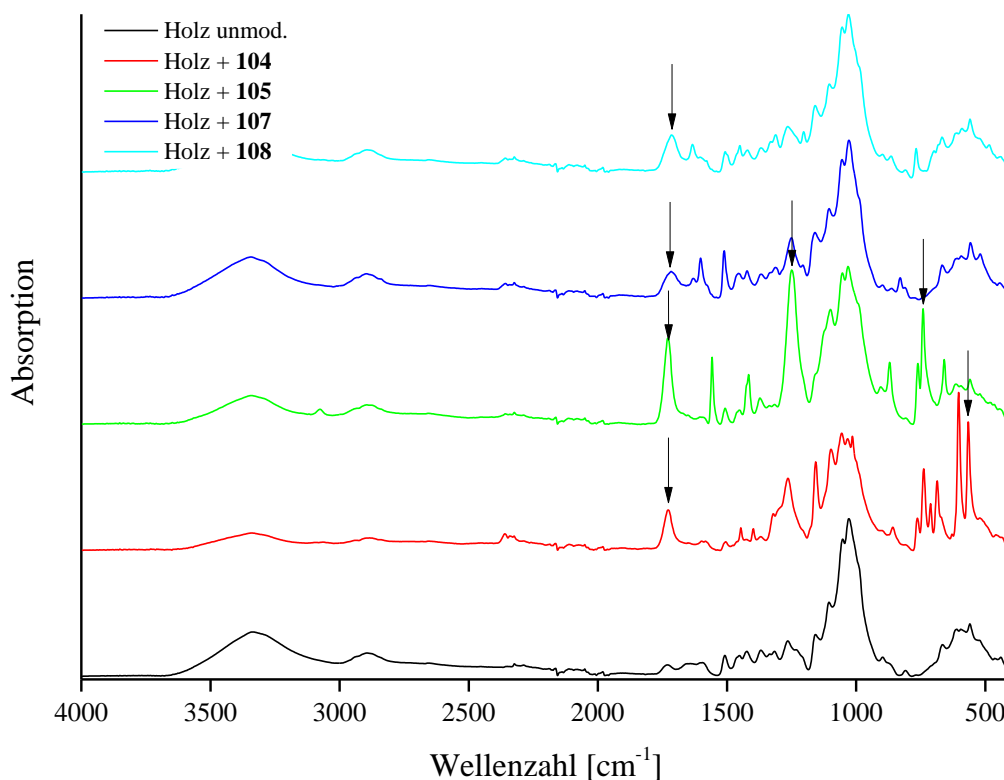


Abb. 91: ATR-IR-Spektren von mit **104**, **105**, **107** und **108** modifiziertem und unmodifiziertem Holz.

Die Intensität der Carbonylsignale war jedoch deutlich größer als bei Hanf. Dieses kann auf die bessere Anbindung und die somit größere gebundene Stoffmenge zurückgeführt werden. Da bei einigen Substanzen wie **105** die WPG- und QCO-Werte mit 54% und 2.05 mmol/g sehr groß sind, können auch weitere Schwingungen identifiziert werden. Zu diesen gehörten die in Abb. 91 gezeigten Spektren von Holz, das mit **104** und **105** modifiziert wurde. Signifikant sind deren Signale der aromatischen Schwingungen bei 750 cm⁻¹ und ca. 600 cm⁻¹. Zusätzlich kann mit dem Auftreten der Ester-C-O-schwingung in der Abb. 91 bei 1250 cm⁻¹ die Modifizierung mit **104**, **105** und **107** bestätigt werden. In Abb. 92 wird diese Anbindung durch das Signal der Esterschwingung von **119** ebenfalls bestätigt.

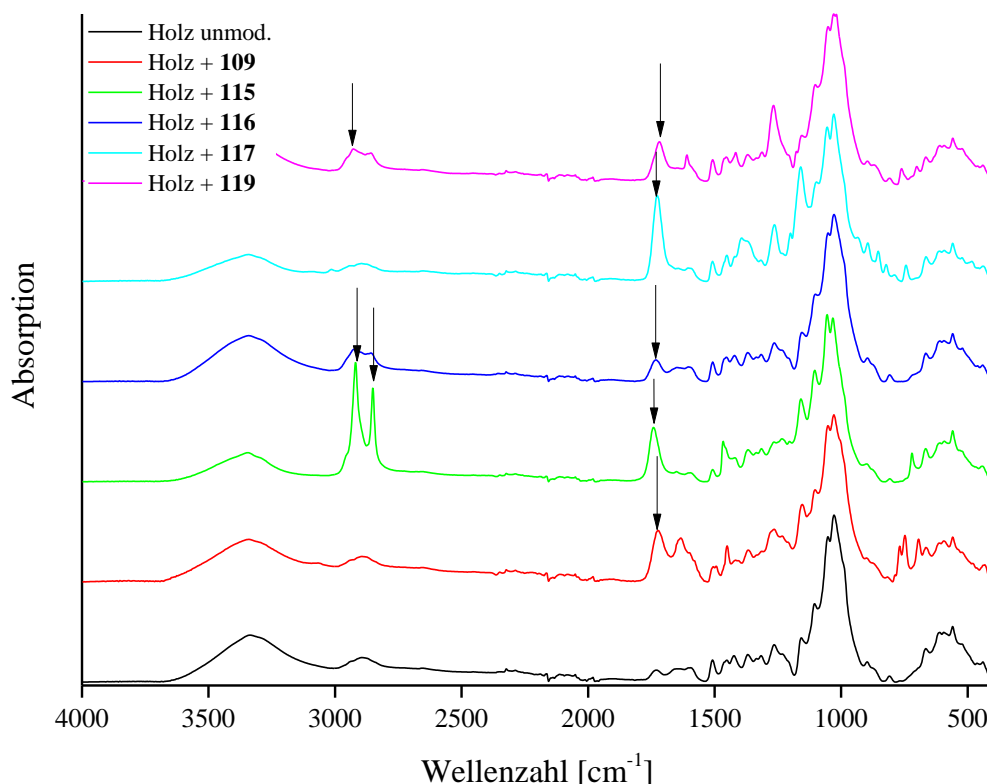


Abb. 92: ATR-IR-Spektren von mit **109**, **115**, **116**, **117** und **119** modifiziertem und unmodifiziertem Holz.

Wie zuvor bei Hanf ist es möglich, die Schwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppen bei ca. 2900 cm<sup>-1</sup> bei dem mit **115** und **119** modifizierten Holz nachzuweisen (Abb. 92, grün und rosa). Somit wird gezeigt, dass Hanf und Holz mit verschiedenen organischen Funktionalitäten modifiziert werden können. Mit diesen Funktionalisierungen sollte es möglich sein, die Eigenschaften des Materials noch genauer zu steuern und der jeweiligen Anwendung anzupassen. Durch eine weitere Funktionalisierung der beiden Naturstoffe mit den aktivierten Zimtsäurederivaten **107** und **108** konnte das eingesetzte Material nicht gegen UV-Strahlung geschützt werden. Diese Verbindungen werden in Sonnencremes zum effektiven Schutz der Haut verwendet.<sup>[119,120,120]</sup>

Die Modifizierung der Hanffasern (20 g) mit den aliphatischen Verbindungen **115** und **116** sowie **119** konnte auch mittels ATR-IR-Spektroskopie eindeutig bestätigt werden (Abb. 93), da auch hier das charakteristische Carbonylsignal bei 1700 cm<sup>-1</sup> und die Schwingungen der CH<sub>2</sub>-Gruppen bei ca. 2900 cm<sup>-1</sup> zu finden sind.

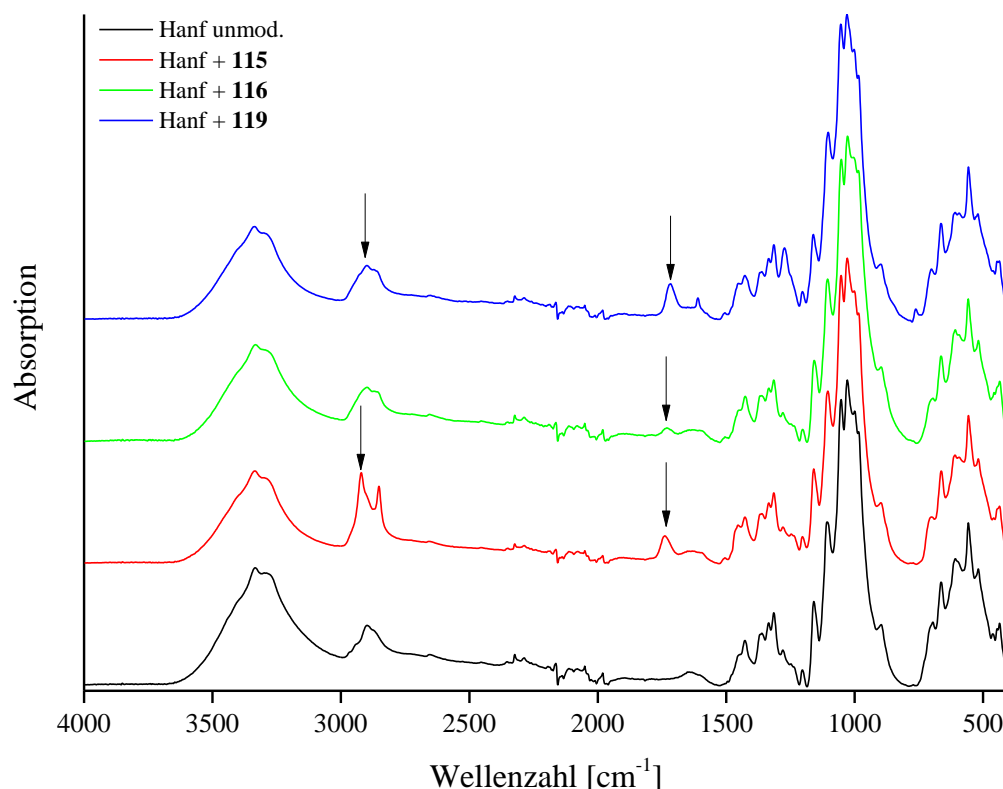


Abb. 93: ATR-IR-Spektren von mit **115**, **116** und **119** modifiziertem Hanf (Ansätze mit 20 g Fasern).

### 3.4.1.3 Modifizierungen mit Thiophenderivaten

Neben diesen Modifizierungen war es möglich, die Naturmaterialien Hanf und Holz mit der aktivierten 3-Thienylessigsäure **111** zu modifizieren (Abb. 94). Da es bei der Reaktion bei 120 °C und auch bei 70 °C zu einer sofortigen Schwarzfärbung nach Zugabe von **111** kam, wurde die Reaktionstemperatur auf 50 °C verringert, wodurch das Verfärben vermieden werden konnte.

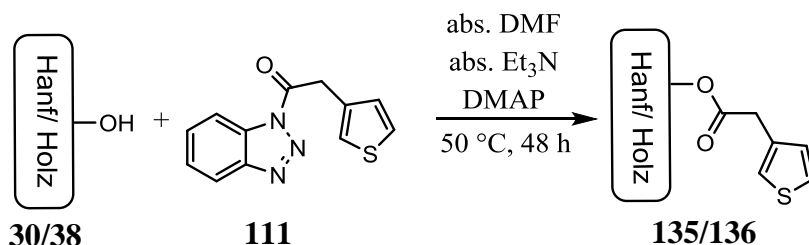


Abb. 94: Modifizierung von Hanf und Holz mit der aktivierten 3-Thienylessigsäure **111**.

Gleichzeitig wurde noch die Reaktionszeit von den üblichen 24 h auf 48 h erhöht, um die Anbindung zu verbessern. Unter diesen Bedingungen war es nun möglich, **111** anzubinden.



Erreicht wurden dabei WPG- und QCO-Werte von 0.5% und 0.04 mmol/g bei Hanf und 1.4% und 0.11 mmol/g für Holz.

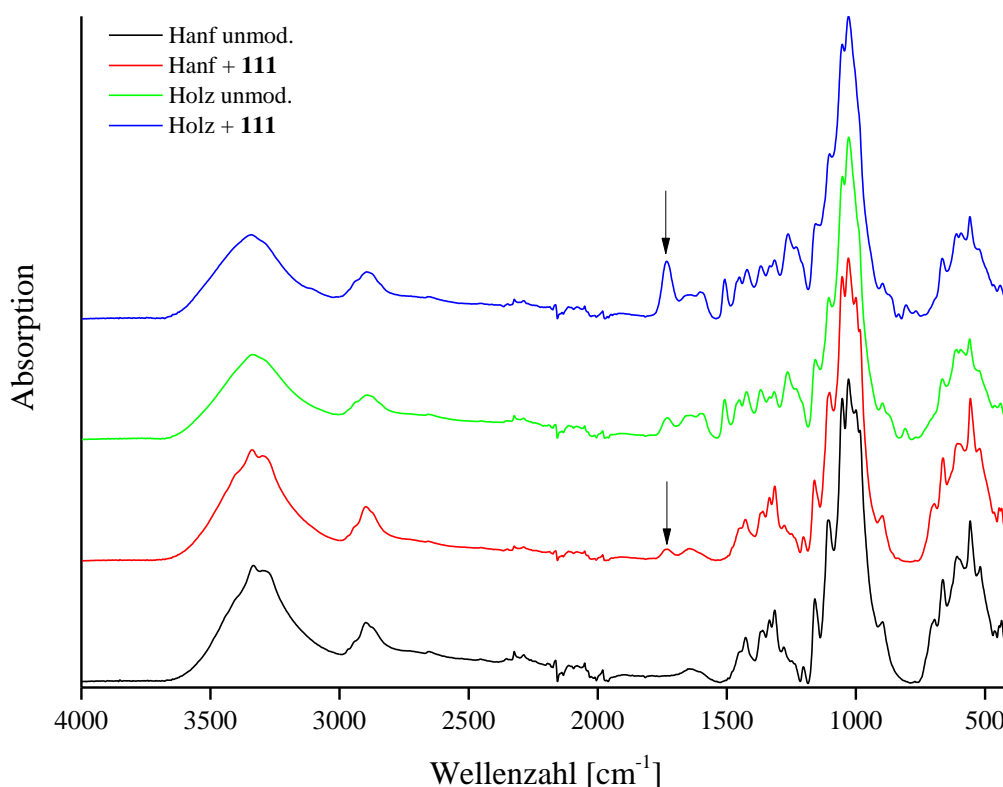


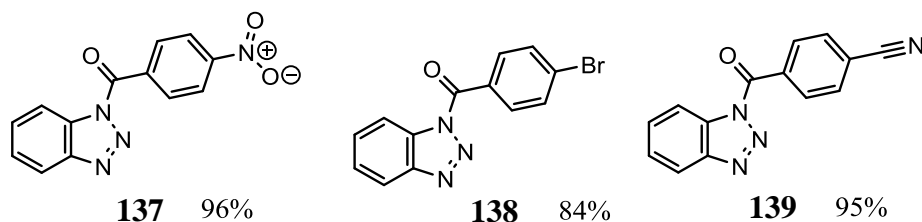
Abb. 95: ATR-IR-Spektren von mit **111** modifiziertem und unmodifiziertem Hanf und Holz.

Auch hier zeigte sich, wie zuvor bei den Modifizierungen, dass an Holz deutlich besser angebunden wird als an Hanf, was wiederum auf den unterschiedlichen Ligningehalt zurückzuführen ist. Bestätigt wird die Modifizierung durch ATR-IR-Spektren. Auch hier ist das charakteristische Carbonylsignal bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  zu finden (Abb. 95).

#### 3.4.1.4 Modifizierung von Brennesselfasern

Da es neben den Hanffasern noch weitere, schon seit Jahrtausenden genutzte und heutzutage wieder vermehrt verwendete Naturfasern wie Brennessel oder Jute gibt, wurden Brennesselfasern mit einigen ausgewählten Benzotriazolylamiden modifiziert (z.B. Abb. 96). So konnte gezeigt werden, dass die Modifizierung mit den 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierten Carbonsäuren nicht nur auf Hanf und Holz (Kiefern-splintholz) beschränkt ist. Die Reaktionen wurden unter den Standardbedingungen mit den bereits zuvor genutzten Verbindungen **99**, **100**, **106**, **110** und **119** und den Verbindungen

**137 – 139** (Abb. 96) durchgeführt. Mit Ausnahme der Reaktion von **100** waren alle Modifizierungen erfolgreich.



**Abb. 96:** Aktivierte Carbonsäuren, die nur für die Modifizierung von Brennesselfasern genutzt wurden.

Erreicht wurden WPG- und QCO-Werte von 0.1% und 0.01 mmol/g (**119**) bis zu 19.9% und 1.60 mmol/g (**106**) (Tab. 11). Mit den Verbindungen **99** und **100** sollte das Material gegen Flammen und mit **106** gegen Feuchtigkeit geschützt werden, wie es u.a. schon erfolgreich von DRAFZ gezeigt worden war.<sup>[84,86]</sup> Analog zu den Materialien Hanf und Holz konnte auch bei den Brennesselfasern die Modifizierung mittels ATR-IR-Spektroskopie bestätigt werden.

**Tab. 11:** Modifizierung von Brennesselfasern bei 120 °C über 24 h mit 7 mmol/g an aktivierter Carbonsäure.

Verbindung	WPG [%]	QCO [mmol/g]
<b>99</b>	1.6	0.06
<b>100</b>	-1.7	–
<b>106</b>	19.9	1.60
<b>110</b>	3.6	0.32
<b>119</b>	0.1	0.01
<b>137</b>	11.5	0.76
<b>138</b>	12.3	0.66
<b>139</b>	3.5	0.26

In den Abb. 97 und Abb. 98 ist bis auf die Verbindung **100** bei allen das typische, zu erwartende Carbonylsignal ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) zu finden. Das bestätigt wieder die Modifizierung (Abb. 97 und Abb. 98). Daneben sind noch die Schwingungen der Aromaten bei etwa  $1600\text{ cm}^{-1}$  und die C-F Schwingung bei etwa  $800\text{ cm}^{-1}$  zu sehen (Abb. 97, blaues Spektrum). Diese Banden bestätigen erneut die Modifizierungen. Somit können Brennesselfasern mit den Benzotriazolylamiden modifiziert und die Anwendungsbreite dieser Methode konnte nochmals erweitert werden.

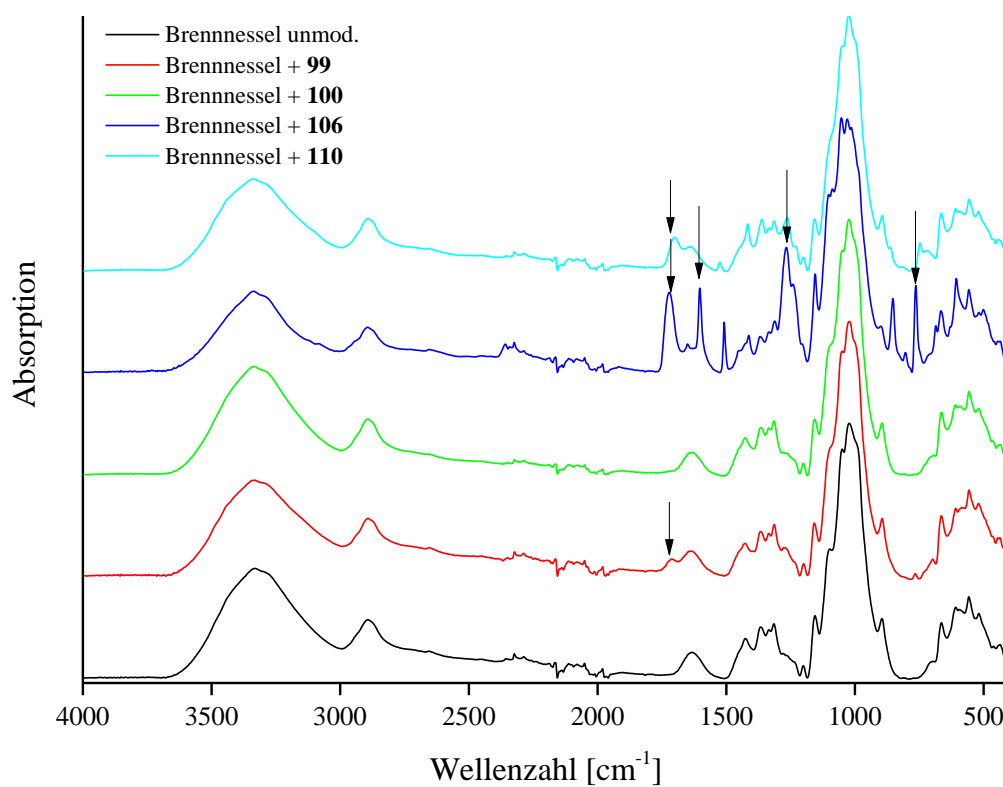


Abb. 97: ATR-IR-Spektren von unmodifizierten und mit **99**, **100**, **106** und **110** modifizierten Brennnesselfasern.

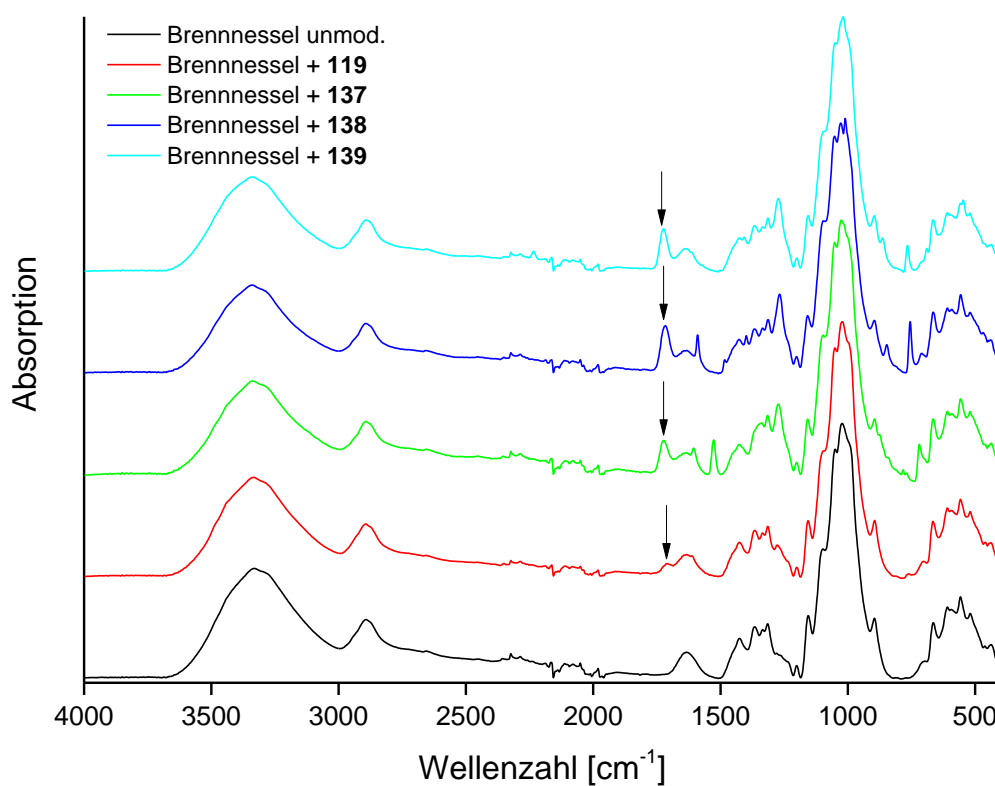


Abb. 98: ATR-IR-Spektren von unmodifizierten und mit den aktivierten Carbonsäuren **119**, **137**, **138** und **139** modifizierten Brennnesselfasern.

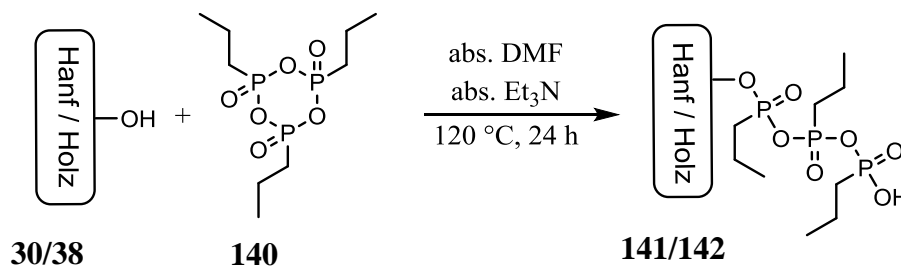
Mit diesen Ergebnissen und denen von WEINGARTZ, DRAFZ und KALDUN ist diese Methode der Modifizierung von lignin- und cellulosebasierten Naturmaterialien offenbar breit einsetzbar.<sup>[86–88]</sup>

Abschließend wurde noch gezeigt, dass Brennesselfasern mit Pivaloylchlorid und Acetylchlorid, wie schon Hanf und Holz in der vorangegangenen Arbeit des Autors, gut bis sehr gut modifiziert werden können.<sup>[84]</sup> Bei der Reaktion von Brennesselfasern mit Acetylchlorid konnten WPG- und QCO-Werte von 7.4% und 1.67 mmol/g erreicht werden. Mit Pivaloylchlorid wurden 29.0% und 3.36 mmol/g erreicht. Bei Hanf und Holz wurden lediglich Werte um etwa 15.4% und 1.78 mmol/g beobachtet.<sup>[84]</sup> Daraus ergibt sich, dass sowohl Brennesselfasern, als auch Hanf und Holz mit Säurechloriden modifiziert werden können. Jedoch ist diese Methode nicht zu bevorzugen, da durch das freigesetzte HCl die Struktur des Materials oft stark geschädigt wird.

Alles in allem zeigt sich, dass die Modifizierung mit den 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierten Carbonsäuren gut bis sehr gut gelingt und über die Konzentration auch in gewissen Maß gesteuert werden kann. Auch die sehr vielfältige Anwendungsbreite wird dargelegt, da alle getesteten Materialien (Hanf, Holz und Brennessel) mit den synthetisierten Verbindungen modifiziert werden konnten. Es liegen somit zu diesem Zeitpunkt keine (offensichtlichen) Grenzen für diese Art der Modifizierung vor.

### 3.4.2 Modifizierung mit T3P<sup>®</sup>

T3P<sup>®</sup> ist der Handelsname für das cyclische Propylphosphonsäureanhydrid **140** und dient in sehr vielen Fällen als gutes bis sehr gutes Kupplungsreagenz für Peptidsynthesen. Das konnte von PIEPKE an vielen Beispielen gezeigt werden.<sup>[121]</sup> Diese Verbindung wurde auf mehreren Wegen von PIZOVA aus Propylphosphonsäure oder dem Propylphosphonsäuredichlorid hergestellt und wurde ebenfalls von ihnen als Kupplungsreagenz für Peptidsynthesen genutzt.<sup>[122]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit konnte eindrucksvoll gezeigt werden, dass die Modifizierung von Hanf und Holz mit diesem Reagenz ebenfalls gut möglich ist. Wie in Abb. 99 ersichtlich, wurde das Naturmaterial in abs. DMF mit abs. Triethylamin bei 120 °C und über 24 h erfolgreich modifiziert.



**Abb. 99:** Modifizierung von Hanf und Holz mit T3P<sup>®</sup> (140).

Eingesetzt wurde immer eine 50%ige (Massen%) Lösung in DMF. Somit konnte noch eine weitere Anwendungsmöglichkeit für das T3P<sup>®</sup> entwickelt werden. Ziel war es, diese Verbindung anzubinden und durch den hohen Phosphorgehalt im Molekül mit vergleichsweise geringen angebundenen Stoffmengen einen sehr guten Flammschutz zu erreichen.

**Tab. 12:** Verschiedene Modifizierungen mit T3P<sup>®</sup> bei 120 °C über 24 h.

Material	Naturstoffmenge [g]	Konzentration [mmol/g]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
<b>Holz</b>	ca. 0.065	7.0	18.8 – 24.7	0.59 – 0.77
		3.5	11.7 – 18.1	0.37 – 0.57
		1.0	-0.3 – 13.5	- - 0.42
<b>Holz</b>	ca. 50.0	1.75	10.1	0.32
<b>Hanf</b>	ca. 0.065	7.0	13.1 – 13.8	0.41 – 0.48
		3.5	8.7 – 12.3	0.37 – 0.38
		1.0	0.5 – 11.1	0.01 – 0.35
<b>Hanf</b>	ca. 0.330	7.0	23.4 – 26.0	0.73 – 0.81
		3.5	18.8 – 22.0	0.59 – 0.69
		1.0	8.2 – 8.9	0.26 – 0.28
		0.7	5.7 – 10.5	0.18 – 0.33
<b>Hanf</b>	ca. 11.5	0.5	4.3 – 5.1	0.13 – 0.16
		3.5	23.0 – 24.2	0.72 – 0.76
		7.0	29.8	0.93
<b>Brennnessel</b>	ca. 0.150	7.0	29.8	0.93

Dieses Ziel konnte sehr gut erfüllt werden und wird in den folgenden Kapiteln noch genauer beschrieben. Die Modifizierung wurde unter vielen verschiedenen Bedingungen und mit mehreren Materialien wie Hanf und Holz erfolgreich durchgeführt (Abb. 99). Der Tab. 12 ist zu entnehmen, dass Hanf, Holz (Kiefer) und auch Brennnesselfasern mit

beachtlichen WPG- und QCO-Werten von bis zu 29.8% und 0.93 mmol/g funktionalisiert werden konnten.

Zwecks Ermittlung der für den Flammenschutz minimal notwendige Menge des Reagenzes wurden Modifizierungen mit Konzentrationen von 7.0, 3.5 und 1.0 mmol/g durchgeführt. Diese Reaktionen erfolgten mit ca. 65 mg des Naturmaterials in 6 mL abs. DMF. Bei Holz konnten durchgängig gute bis sehr gute WPG- und QCO-Werte erreicht werden (Tab. 12).

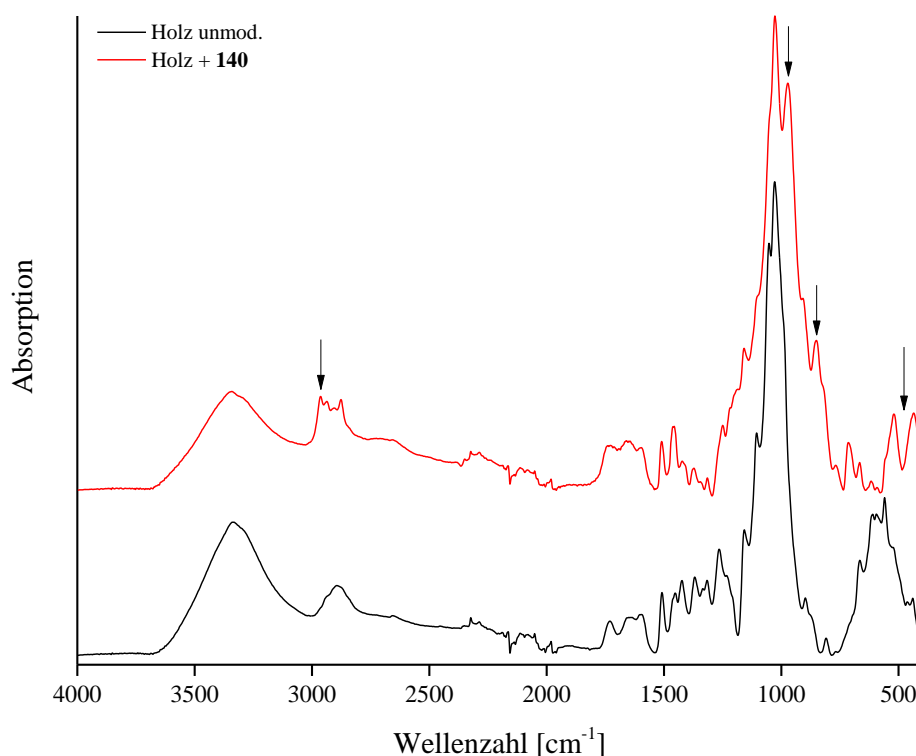


Abb. 100: ATR-IR-Spektrum von unmodifiziertem Holz (schwarz) und mit T3P<sup>®</sup> modifiziertem Holz (rot).

So wurde Holz bei 7.0 mmol/g mit bis zu 0.77 mmol/g T3P<sup>®</sup> modifiziert, was einer Gewichtszunahme von 24.7% entspricht (Tab. 12). Neben der Gewichtszunahme wurde die Modifizierung auch mittels ATR-IR-Spektroskopie bestätigt (Abb. 100). Auffällig sind die Veränderungen bei ca. 2900  $\text{cm}^{-1}$ , welche den neu zugefügten  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ - Gruppen des T3Ps<sup>®</sup> zuzuordnen sind. Weiterhin wird bei dem mit **140** modifizierten Holz in der Abb. 100 noch durch das Auftreten zusätzlicher Banden bei ca. 960  $\text{cm}^{-1}$  und 800  $\text{cm}^{-1}$  (P-O-C) beobachtet, sodass das T3P<sup>®</sup> kovalent angebunden wurde. Das Signal bei 960  $\text{cm}^{-1}$  geht auf die P-O-P-Schwingung in **141** und **142** zurück (Abb. 99).<sup>[123]</sup> Mit Hilfe dieser Signale und der Gewichtszunahme wird die Modifizierung von Holz mit T3P<sup>®</sup> wie in Abb.

100 gezeigt eindeutig. Außerdem ist es möglich, die Modifizierung mit der XPS zu bestätigen (Abb. 101). In dieser Abb. 101 sind zwei neue Signale mit einer Bindungsenergie zwischen 150 eV und 200 eV zu erkennen.

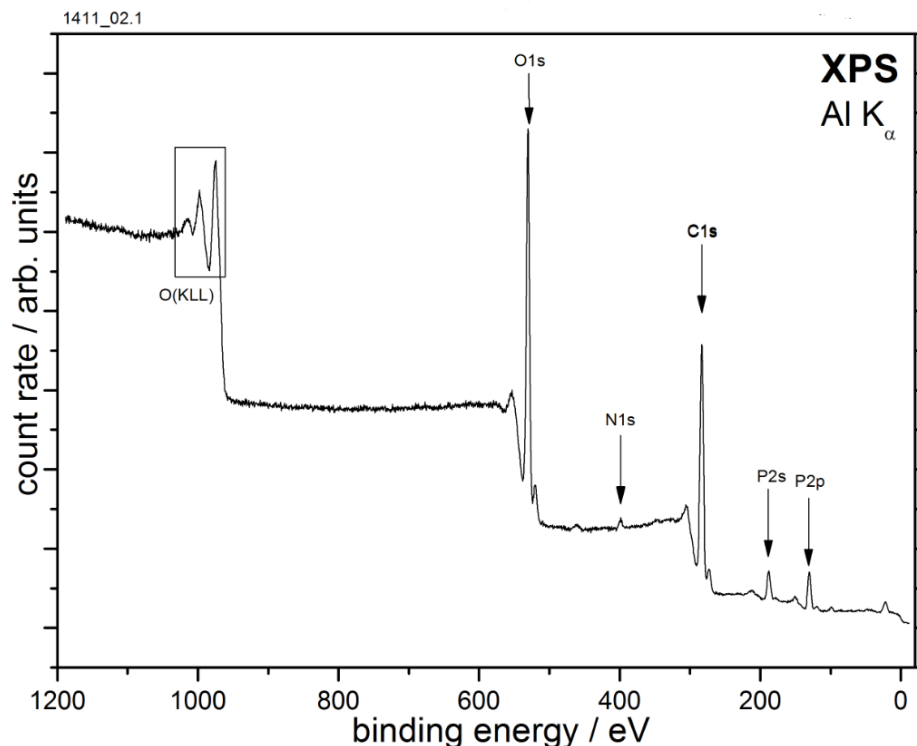


Abb. 101: XPS-Spektrum von mit **140** modifiziertem Holz.

Diese Banden können dem Phosphor zugeordnet werden, was somit zusätzlich die Modifizierung mit **140** bekräftigte. Daneben konnte auch noch die Zusammensetzung der Probe auf der Oberfläche bestimmt werden. So weist die gemessene Probe einen Phosphorgehalt von 7.7 atom% auf der Oberfläche auf. Das entspricht einem Phosphorgehalt von 16.2%. Für die gesamte Probe wurde ein Phosphoranteil von 5.8% berechnet. Um einen ausreichenden Flammschutz zu gewährleisten, ist nach EINSELE bei der zugrunde liegenden Struktur von **140** ein Phosphorgehalt im zu schützenden Material von mindestens 1.6% notwendig.<sup>[54]</sup> Die Differenz zwischen der Oberfläche und der gesamten Phosphormenge war der Faktor drei und die für einen Schutz nötige Phosphormenge wurde um den Faktor zehn übertroffen. Dies war somit mehr als ausreichend für einen guten bis sehr guten Flammschutz. Das Ergebnis zeigt aber auch, dass die Modifizierung und damit der Schutz der Oberfläche um ein Vielfaches besser ist, als für den gesamten Probenkörper berechnet und erwartet wurde. Daraus folgt, dass zum einen ein Konzentrationsgefälle von der Oberfläche zum Kern des Prüfkörpers besteht,

welches auch schon von DRAFZ gezeigt worden war.<sup>[86]</sup> Zum anderen zeigt dieser Aspekt, dass die Proben aufgrund des Konzentrationsgradienten an der Oberfläche signifikant besser geschützt sind als zunächst vermutet. Auf die Untersuchung der flammenhemmenden Eigenschaften wird im späteren Verlauf der Arbeit, in den Kapiteln 4.1 und 4.2, noch genauer eingegangen. Es wird somit eindeutig die erfolgreiche Modifizierung von Holz mit **140** bewiesen. Weitere XPS-Messungen wurden aufgrund des Messaufwands nicht durchgeführt. Jedoch ist davon auszugehen, dass die Ergebnisse bei Hanf und anderen Holzproben mit **140** vergleichbar sein sollten, da die Funktionalisierung der anderen Proben unter den Standardbedingungen gut gelang. Wie schon zuvor bei Holz gezeigt wird auch bei dem mit **140** modifizierten Hanf die Anbindung mittels ATR-IR-Spektroskopie eindeutig bestätigt. Es sind die gleichen neuen Signale bei ca. 2900, 960 (P-O-P)<sup>[123]</sup> und 800  $\text{cm}^{-1}$  (P-O-C), aufgrund der kovalenten Modifizierung im Spektrum zu finden (Abb. 102).

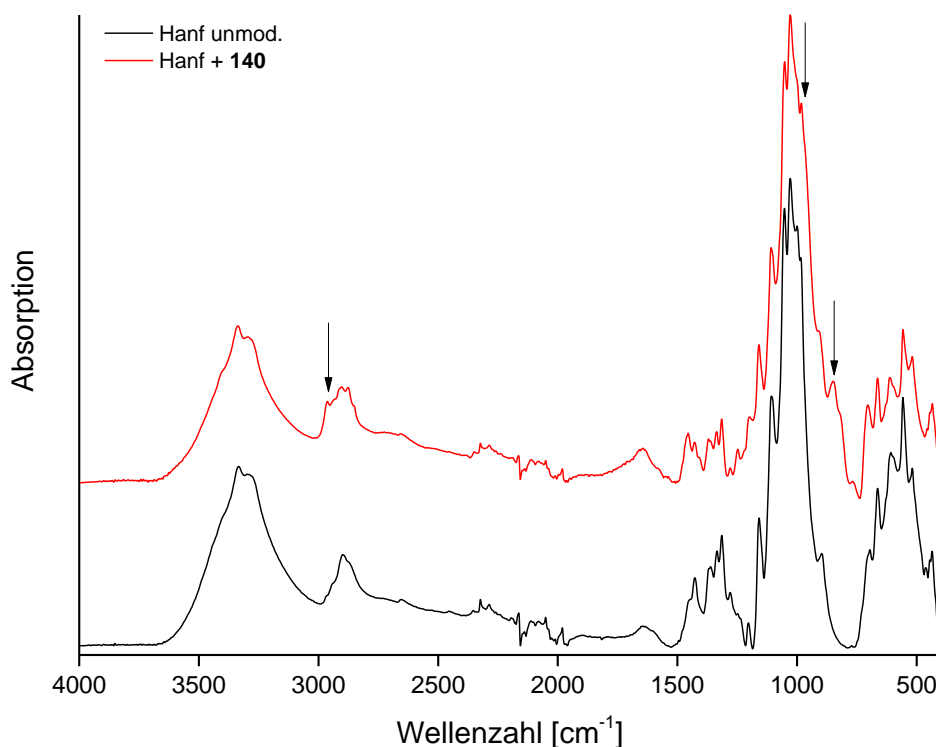


Abb. 102: ATR-IR-Spektrum von unmodifiziertem (schwarz) und T3P<sup>®</sup>-modifiziertem Hanf (rot).

Jedoch ist die Intensität der Signale aufgrund der geringeren gebundenen Stoffmenge von nur 0.48 mmol/g (13.8%) um etwa die Hälfte geringer. Aus diesem Grund ist der Peak bei 960  $\text{cm}^{-1}$  nur noch leicht zu erkennen und weniger ausgeprägt (Abb. 102). Trotz einer



geringeren angebundener Stoffmenge und der dadurch verringerten Intensität der Signale im ATR-IR-Spektrum wird auch bei Hanf die Modifizierung mit dem T3P® durch das Auftreten der genannten charakteristischen Banden bestätigt. Neben der Modifizierung von Hanf und Holz wurden auch noch Brennesselfasern erfolgreich mit **140** modifiziert. Es konnten WPG- und QCO-Werte von 29.8% und 0.93 mmol/g erreicht werden (Tab. 12). Auch hier wird die Modifizierung mittels ATR-IR-Spektroskopie bestätigt. Wie bei den vorhergehenden Materialien wird das Auftreten zusätzlicher Banden beobachtet. Zu diesen zählen erneut die Banden der neu eingebrachten Alkylschwingungen bei ca.  $2900\text{ cm}^{-1}$  und die neue Bande bei ca.  $800\text{ cm}^{-1}$  (P-O-C, Abb. 103). Jedoch ist es nicht möglich, wie bei Hanf und Holz, die P-O-P Schwingung zu identifizieren.<sup>[123]</sup> Dieses Signal könnte unter dem großen Signal bei etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$  verborgen sein (Abb. 103, rot).

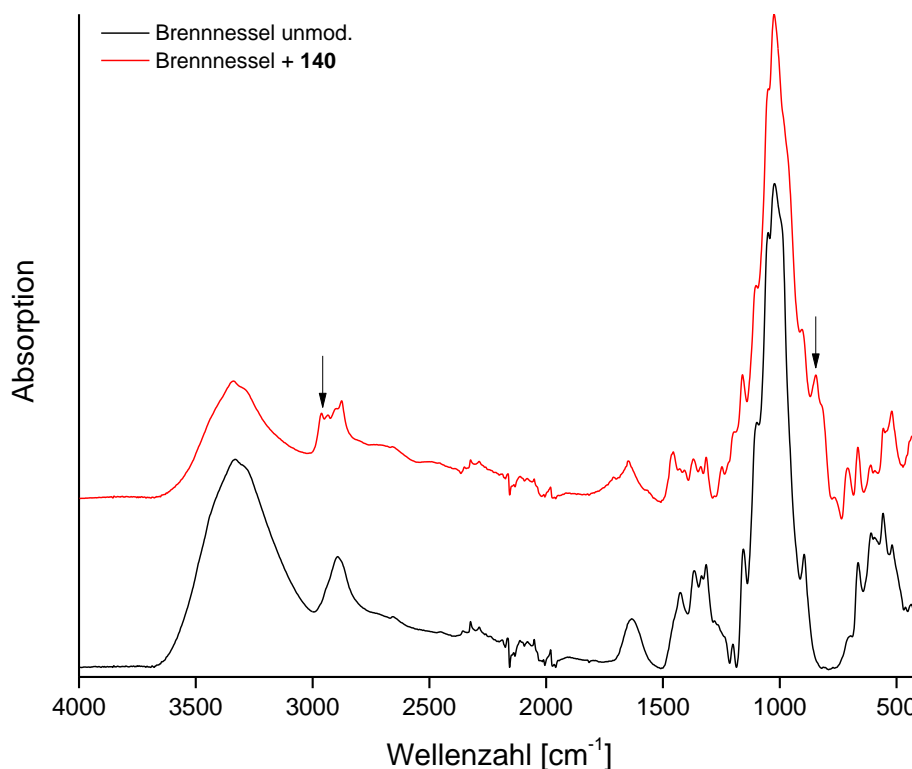


Abb. 103: ATR-IR-Spektrum von unmodifizierten Brennesselfasern (schwarz) und T3P® modifizierten (rot).

Da die Modifizierung von den drei Naturmaterialien bei  $7.0\text{ mmol/g}$  sehr erfolgreich war und um diese Funktionalisierungen wirtschaftlicher zu gestalten, wurden die Modifizierungen von Hanf und Holz mit **140** auch bei niedrigeren Konzentrationen als  $7.0\text{ mmol/g}$  durchgeführt. Dabei konnte erwartungsgemäß die angebundene Substanzmenge durch Verwendung einer geringeren Konzentration verringert werden.

Jedoch waren die Übergänge bei Holz zwischen den einzelnen Konzentrationen wie im Kap. 3.4.1 bei **99** fließend, da der maximal erreichte Wert mit 1.0 mmol/g bei 13.8% und der minimale Wert von 3.5 mmol/g bei 11.7% liegt (Tab. 12). Diese starken Schwankungen können u.a. auf die Beschaffenheit des eingesetzten Materials zurückgeführt werden. Es handelt sich um einen natürlichen Rohstoff, der dementsprechend auch starken Schwankungen aufgrund unterschiedlicher Wachstumsbedingungen unterliegt. Trotz der niedrigen Konzentrationen konnte das Holz erfolgreich modifiziert und dies mittels ATR-IR-Spektroskopie auch bestätigt werden.

Bei dem mit niedrigen Konzentrationen von **140** modifizierten Hanf ergab sich wie zuvor schon bei Holz ein sehr ähnliches Bild. Hier nahm die angebundene Stoffmenge mit der Konzentration des Edukts ab, und es konnten zudem Überschneidungen von einer zur nächsten Konzentration beobachtet werden. Somit ist auch hier der Übergang von einer zur nächsten Konzentration fließend. Auffällig ist nur, dass die Anbindungswerte im Falle von Hanf bei Konzentrationen von 7.0 mmol/g und 3.5 mmol/g alle um etwa ein Drittel geringer sind als bei Holz, obwohl alle Reaktionen immer unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. Bei einer Konzentration von 1.0 mmol/g konnten jedoch sehr ähnliche Werte im Vergleich zu Holz erreicht werden. In den ersten beiden Fällen ist es wie zuvor schon bei den anderen Funktionalisierungen möglich, die Unterschiede auf die unterschiedliche Zusammensetzung der beiden Materialien zurückzuführen. Hanf hat mit 57 – 92% einen im Durchschnitt um etwa einen Drittel höheren Cellulosegehalt als Holz mit ca. 45 – 50%.<sup>[16,19]</sup> Auf diese Weise konnte wie im vorherigen Kapitel gezeigt und der Aussage von DRAFZ entsprechend bestätigt werden, dass die Modifizierung bevorzugt am amorphen Lignin mit dessen aromatischen Bestandteilen erfolgt.<sup>[86]</sup> Die Modifizierungen von Hanf mit **140** bei niedrigeren Konzentrationen sind ebenso erfolgreich wie bei Holz und können ebenfalls mittels ATR-IR-Spektroskopie mit den Banden bei 2900 cm<sup>-1</sup> und ca. 800 cm<sup>-1</sup> nachgewiesen werden.

Zusätzlich konnte noch bestimmt werden, dass der Modifizierungsgrad stark von der eingesetzten Konzentration, der Lösungsmittelmenge und der Menge des eingesetzten Naturstoffs abhängt. So wurden bei einer Menge von 330 mg Hanffasern mit einer Lösungsmittelmenge von 17 mL abs. DMF gute Anbindungswerte trotz geringerer Konzentrationen von lediglich 0.7 und 0.5 mmol/g erreicht (Tab. 12). Mit WPGs von mindestens 4.3% bei 0.5 mmol/g lagen diese Werte höher als bei 65 mg (6 mL) Hanf mit

1 mmol/g. Dort lag der niedrigste Wert bei 0.5%. Bestätigt wird dieses Ergebnis durch die Hanfproben, bei denen ca. 11.5 g Hanf und 150 mL abs. DMF sowie 3.5 mmol/g des Reagenzes eingesetzt wurden. Hier konnten WPG- und QCO-Werte von ca. 24.0% und 0.74 mmol/g erreicht werden. Das entspricht den Ergebnissen von Hanf bei 7 mmol/g und 330 mg sowie den doppelten Werten von Hanf bei 65 mg, 7 mmol/g Naturmaterial (Tab. 12). Ein ähnliches Resultat ergab sich bei den 50.0 g Holz, welche auf einmal modifiziert wurden (Abb. 104). Im Fall von Holz können mit Verbindung **140** selbst mit größeren Substanzmengen unter gleichen Reaktionsbedingungen auch vergleichbare Werte erreicht werden. Aus allen ermittelten Werten geht hervor, dass bei größeren Materialmengen geringere Lösungsmittel und Eduktmengen benötigt wurden, um gleiche oder bessere Anbindungen zu erreichen.



**Abb. 104:** Unmodifiziertes Holz (links), mit T3P<sup>®</sup> modifiziertes Holz (rechts).

Aus diesem Grund ist die Modifizierung im größeren Maßstab sinnvoll, da auf diese Weise Lösungsmittel und T3P<sup>®</sup> eingespart werden können. In der Arbeit von WEINGARTZ konnte auch gezeigt werden, dass **140** gut bis sehr gut an weitere Hölzer wie Buche, Ahorn sowie an Baumwolle anbindet.<sup>[88]</sup> Somit ist diese Substanz gut für den Schutz vieler pflanzlicher Naturmaterialien einsetzbar.

Um das Material durch eine größere gebundene Stoffmenge noch effektiver schützen zu können und die Anwendungsbreite zu erweitern, wurden die pflanzlichen Stoffe Hanf und Holz noch über einen Zeitraum von 7 d bei 120 °C (ca. 65 mg Material in 6 mL abs. DMF) und einer Konzentration von 7.0 mmol/g **140** modifiziert. Der Tab. 13 ist zu entnehmen, dass bei Hanf nach sieben Tagen unter gleichen Bedingungen die doppelte Stoffmenge angebunden werden konnte (Tab. 13).

**Tab. 13:** Ergebnisse der Modifizierung von Hanf und Holz mit **140** bei 120 °C über 7 d mit einer Konzentration von 7 mmol/g.

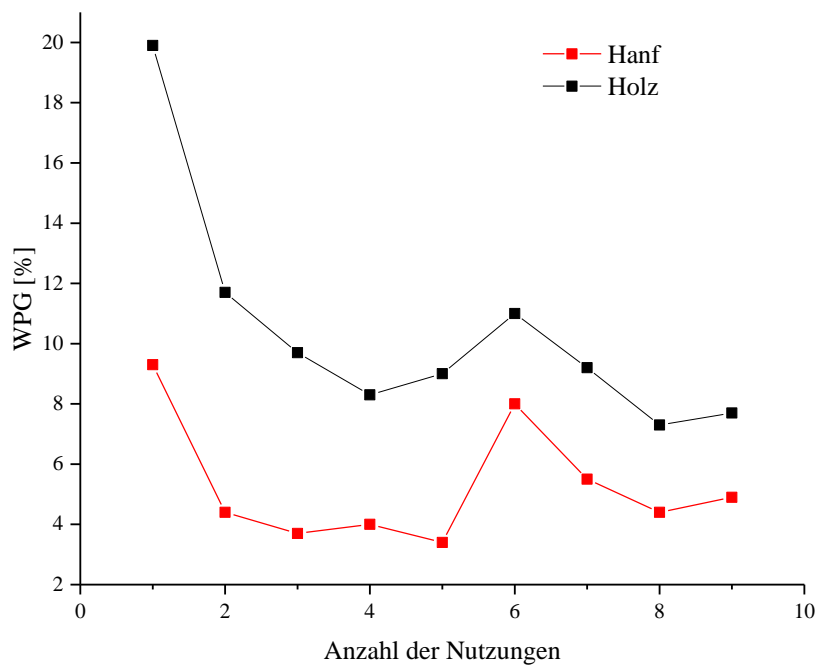
Verbindung	Hanf		Holz	
	WPG [%]	QCO [mmol/g]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
<b>140</b>	28.7	0.90	38.0	1.19

Bei der Modifizierung von Holz über einen Zeitraum von 7 d wurde auch eine deutliche Gewichtszunahme beobachtet. Sie war mit ca. 50% nur halb so groß wie die bei Hanf unter den gleichen Bedingungen. Auch bei den Versuchen über 7 d konnte wiederum bestätigt werden, dass im Falle von Hanf etwa ein Drittel weniger angebunden wird als bei Holz. Somit kann auch eine verlängerte Reaktionszeit diesen Unterschied zwischen den beiden Materialien nicht ausgleichen. Die so über den langen Zeitraum gewonnenen modifizierten Naturstoffe könnten aufgrund ihres sehr großen Anteils an gebundenem T3P<sup>®</sup> und des somit auch sehr guten Flammsschutzes in Bereichen eingesetzt werden, die einen ausgeprägten Flammsschutz benötigen. Zu diesen gehören u.a. Materialien für Spezialanwendungen bei Feuerwehr, Polizei oder Militär.

Da das T3P<sup>®</sup> als 50%-ige Lösung in DMF verfügbar war, wurde noch ermittelt, ob der Modifizierungsprozess noch effektiver und wirtschaftlicher gestaltet werden könnte, indem nicht weiter verdünnt würde.

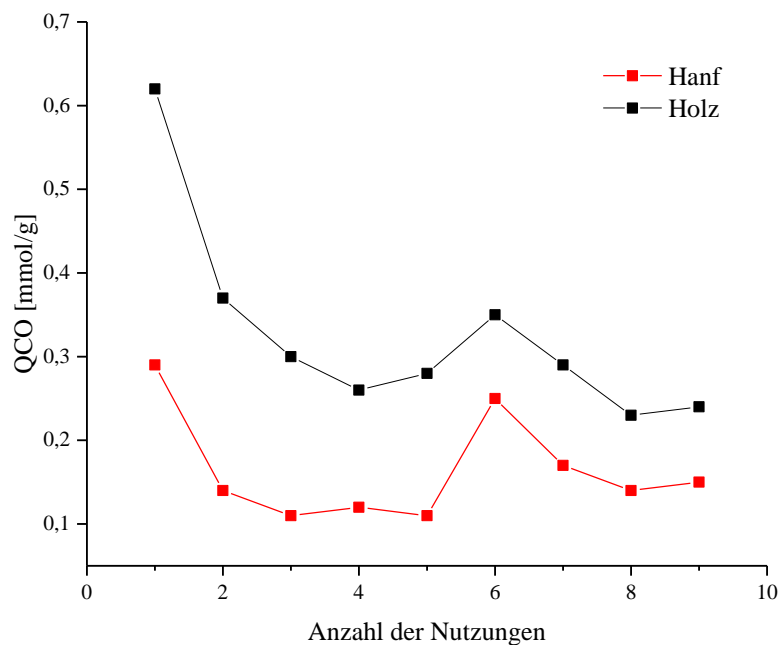
**Tab. 14:** Untersuchungen zur Mehrfachnutzung der Reaktionslösung von Modifizierungen mit T3P<sup>®</sup> bei 120 °C über 2 h und mit einer Konzentration von 190 mmol/g anstatt der Standardkonzentration von 7 mmol/g.

Anzahl der Nutzungen	Hanf		Holz	
	WPG [%]	QCO [mmol/g]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
<b>1</b>	9.3	0.29	19.9	0.62
<b>2</b>	4.4	0.14	11.7	0.37
<b>3</b>	3.7	0.11	9.7	0.30
<b>4</b>	4.0	0.12	8.3	0.26
<b>5</b>	3.4	0.11	9.0	0.28
<b>6</b>	8.0	0.25	11.0	0.35
<b>7</b>	5.5	0.17	9.2	0.29
<b>8</b>	4.4	0.14	7.3	0.23
<b>9</b>	4.9	0.15	7.7	0.24



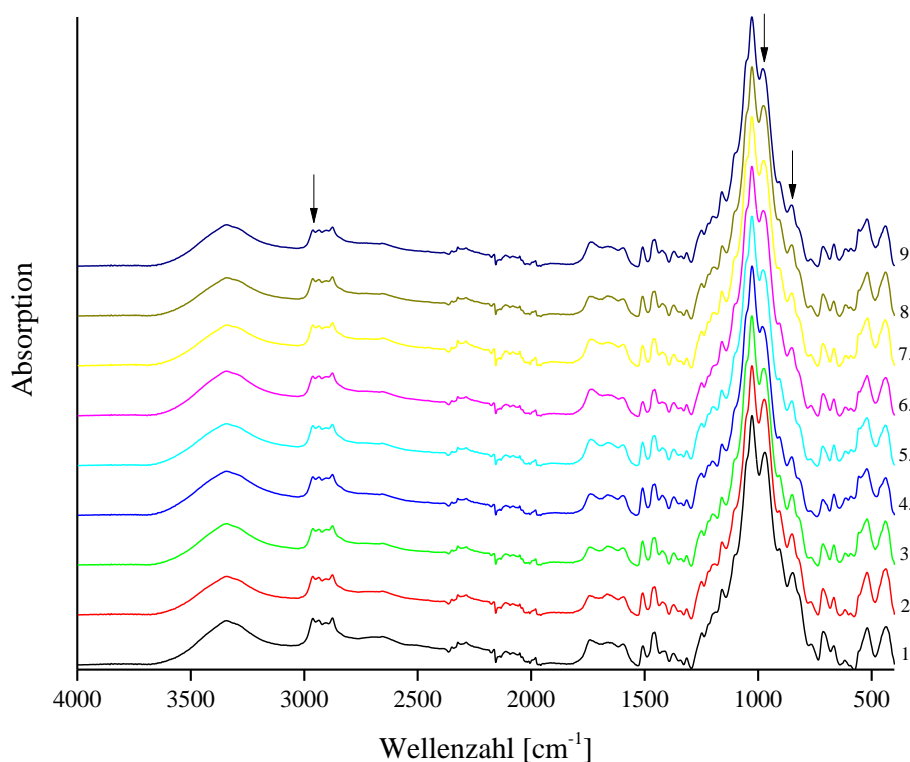
**Abb. 105:** WPG-Werte von den T3P<sup>®</sup>-Modifizierungen, bei denen die Reaktionslösung mehrfach genutzt wurde.

Dementsprechend wurde mit der 50%-igen Lösung bei 120 °C und nur über einen Zeitraum von 2 h zur Reaktion gebracht (Tab. 14, sowie Abb. 105 und 106).



**Abb. 106:** QCO-Wert von den T3P<sup>®</sup>-Modifizierungen, bei denen die Reaktionslösung mehrfach genutzt wurde.

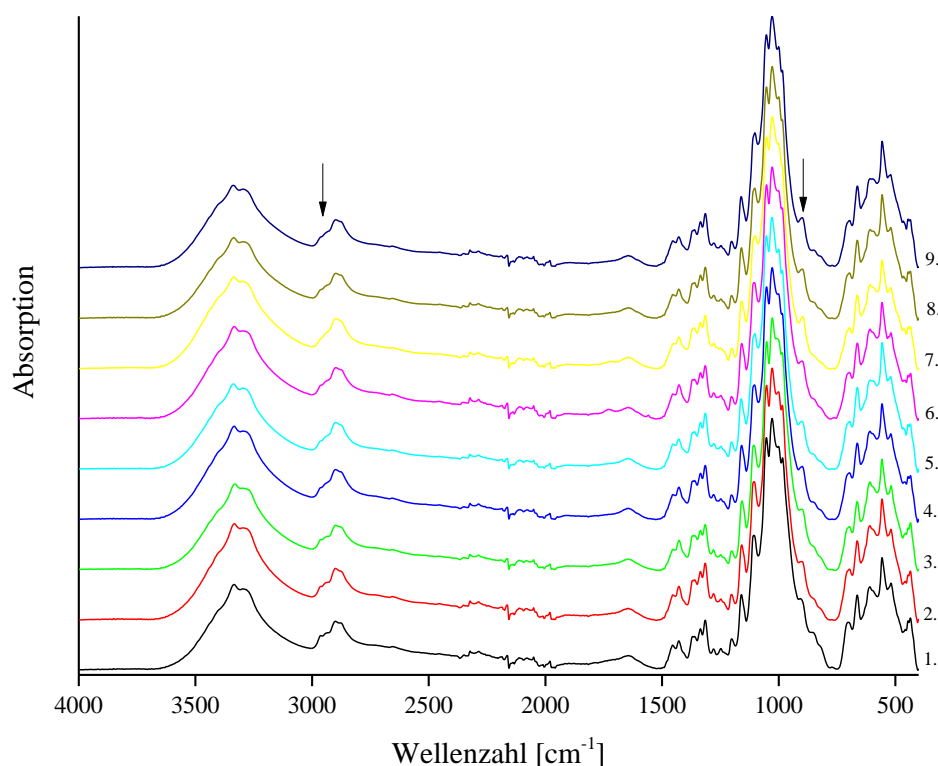
Nach der ersten Modifizierung wurde die Lösung wieder verwendet und nur das Naturmaterial erneuert. Dieser Prozess erfolgte insgesamt neun Mal mit der gleichen Lösung. Bei den beiden eingesetzten Materialien Hanf und Holz konnte jeweils in der ersten Modifizierung mit ein und derselben Lösung immer ein etwa doppelt so großer WPG- und QCO-Wert im Vergleich zu den folgenden Modifizierungen erhalten werden (Tab. 14, sowie Abb. 105 und 106). Nach dem zweiten und weiterem Einsatz dieser Lösung pendelten sich die erreichten Werte bei Hanf um ca. 4% (0.12 mmol/g) und bei Holz um 8% (0.26 mmol/g) ein (Tab. 14). Bei Holz war der Mittelwert erst nach der dritten Verwendung erreicht, wohingegen bei Hanf dieser schon nach der zweiten erreicht wurde. Auffällig ist bei beiden Materialien überraschenderweise ein Peak bei der sechsten Nutzung. Dieser könnte durch Abkühlen nach fünf Nutzungen und erneutem Aufheizen der Lösung mit der sechsten Probe am nächsten Tag erklärt werden. Unabhängig von diesem Ausreißer ist die Mehrfachnutzung der T3P®-Lösung sehr wirtschaftlich, da in verhältnismäßig kurzer Zeit gute WPG- und QCO-Werte erreicht wurden.



**Abb. 107:** ATR-IR-Spektren der Modifizierung von Holz mit T3P®. Von unten nach oben 1. bis 9. Nutzung der Lösung.

In allen neun Fällen bei Hanf und Holz war es möglich, die Modifizierung nachzuweisen. In den ATR-IR-Spektren können bei Holz wie zuvor schon drei neue Banden bei

$2900\text{ cm}^{-1}$ ,  $960\text{ cm}^{-1}$  (P-O-P) und bei  $800\text{ cm}^{-1}$  (P-O-C) beobachtet werden (Abb. 107). Gleiches gilt auch für die Anbindungen an Hanf. Auch hier konnte die Modifizierung mittels ATR-IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Das Signal bei  $960\text{ cm}^{-1}$  war jedoch nicht sichtbar. Dagegen wurden die Alkylschwingungen bei  $2900\text{ cm}^{-1}$  sicher detektiert, welche von den neu eingeführten Propylresten des T3Ps<sup>®</sup> hervorgerufen werden (Abb. 108). So kann bei beiden die erfolgreiche Anbindung von **140** trotz geringer angebundener Stoffmengen einer kurzen Reaktionszeit von 2 h IR-spektroskopisch bestätigt werden. So ist es möglich, große Materialmengen mit ein und derselben Lösung zu modifizieren. Ausgehend von den erreichten Ergebnissen und dem noch nicht beobachteten Abfallen der Werte sollten deutlich mehr Proben mit einem vergleichbaren WPG- und QCO-Wert hergestellt werden können. Bei einer Anfangskonzentration von  $190\text{ mmol/g}$  hätten bei Hanf nach einem durchschnittlichen Verbrauch von  $0.16\text{ mmol/g}$  über die neun Proben hinweg, noch etwa 1000 weitere Proben mit der restlichen Menge T3P<sup>®</sup> modifiziert werden können.



**Abb. 108:** ATR-IR-Spektren der Modifizierung von Hanf mit T3P<sup>®</sup>. Von unten nach oben 1. bis 9. Nutzung der Lösung.

Im Gegensatz dazu lag bei Holz der durchschnittliche Verbrauch bei  $0.33\text{ mmol/g}$ , so dass hier noch etwa 500 weitere Proben hätten modifiziert werden können. Aus diesen Gründen

besitzt das T3P® (Lösung in DMF oder EE) ein sehr großes Potential für die Funktionalisierung von Hanf, Holz und Brennnessel.

### 3.4.3 Mehrfachmodifizierungen von Hanf und Holz

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde versucht, Hanf und Holz mehrfach mit Phosphor- und Borverbindungen zu modifizieren. Dieses Vorgehen erfolgte, um die flammenhemmenden Eigenschaften von Bor und Phosphor zu kombinieren und so den Schutz noch weiter zu optimieren. Aus diesem Grunde wurde Holz zuerst mit der Verbindung **134** modifiziert (Abb. 109), da diese, wie zuvor schon gezeigt, schlechter angebunden hatte als die im weiteren Verlauf verwendeten Verbindungen **99** und **140**. Die erste kovalente Funktionalisierung erfolgte unter den Standardbedingungen in abs. DMF und abs. Triethylamin bei 120 °C über 24 h (Abb. 109).

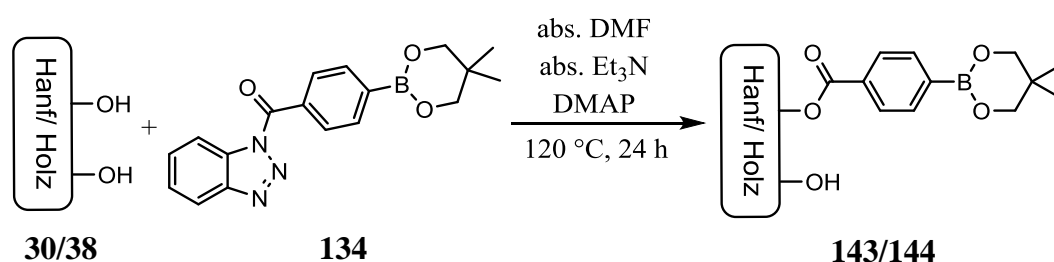


Abb. 109: Modifizierung von Hanf und Holz mit **134**.

In der Tab. 15 sind die Ergebnisse der Modifizierung mit **134** dargelegt. Auch bei diesen Modifizierungen konnten nur geringe Menge angebunden werden (Tab. 15). Bei Hanf waren es zwischen 0.5% und 1.4%. Holz konnte hingegen um ein Vielfaches besser, mit Werten von 5.8 – 7.9%, modifiziert werden. Durch das ATR-IR-Spektrum konnte die Modifizierung von Hanf und Holz mit der Verbindung **134** erneut bestätigt werden (Abb. 110, Pfeile).

Tab. 15: Ergebnisse der Modifizierung mit **134**.

Material	WPG [%]	QCO [mmol/g]
Hanf	0.5 – 1.4	0.02 – 0.06
Holz	5.8 – 7.9	0.27 – 0.32



Dort ist sowohl bei Hanf als auch bei Holz eine deutliche Vergrößerung des Carbonylsignals zu erkennen. Im Falle des Hanfs ist dieses Signal erst im Spektrum des modifizierten Materials zu finden. Auch im Falle des Holzes ist dieses Signal zu sehen sowie die Esterschwingung (C-O-C) bei  $1250\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 110, blaues Spektrum). So erweist sich mit dem Auftreten dieser Signale die Modifizierung der beiden Naturmaterialien mit **134** als erfolgreich.

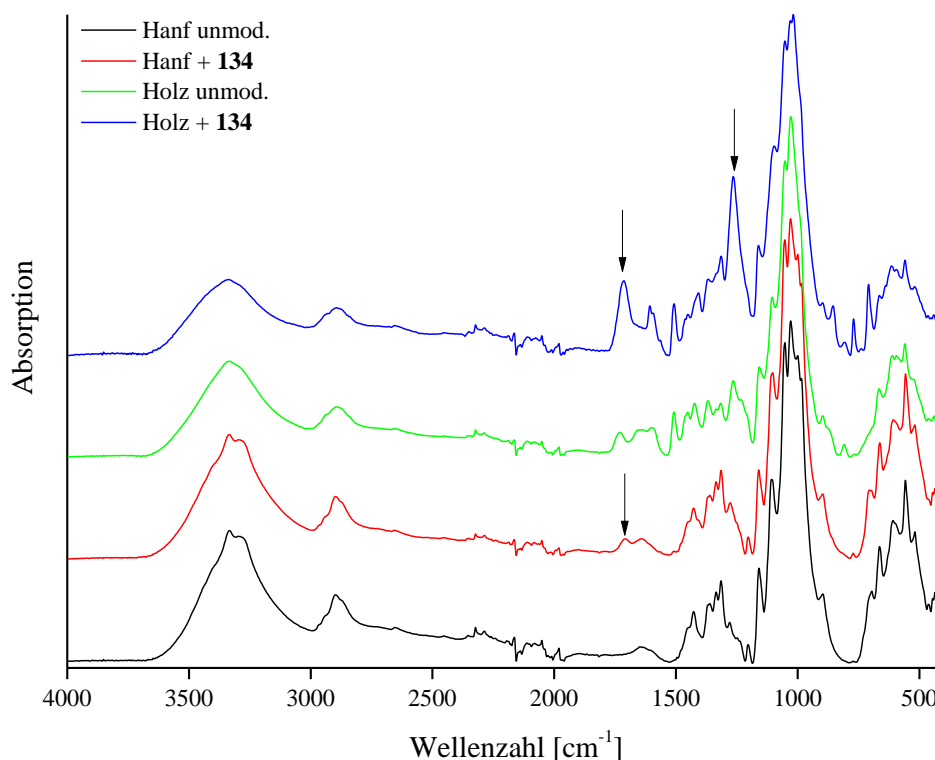


Abb. 110: ATR-IR-Spektren der Modifizierung von Hanf und Holz mit **134**.

An diese Modifizierungen schloss sich die Modifizierung von **143/144** (Abb. 111) mit **99** an. Auch hier wurde wie zuvor die Reaktion unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, was bei Hanf zu einer Gewichtszunahme von 1.1 – 1.6% führte. Gemäß Vergleich der QCO-Werte des behandelten Hanfs **143** mit dem durch weitere Modifizierung erhaltenen Hanf **145** wurden nahezu gleiche Stoffmengen an das Material angebunden (Abb. 111, Tab. 16).

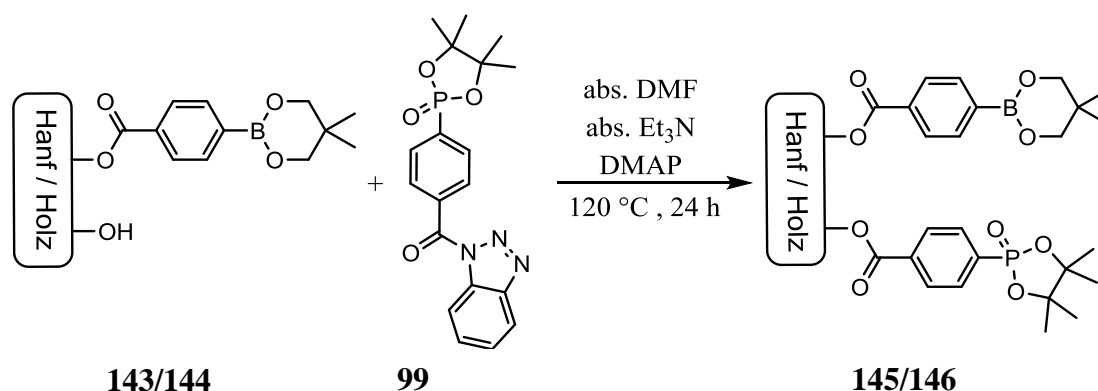


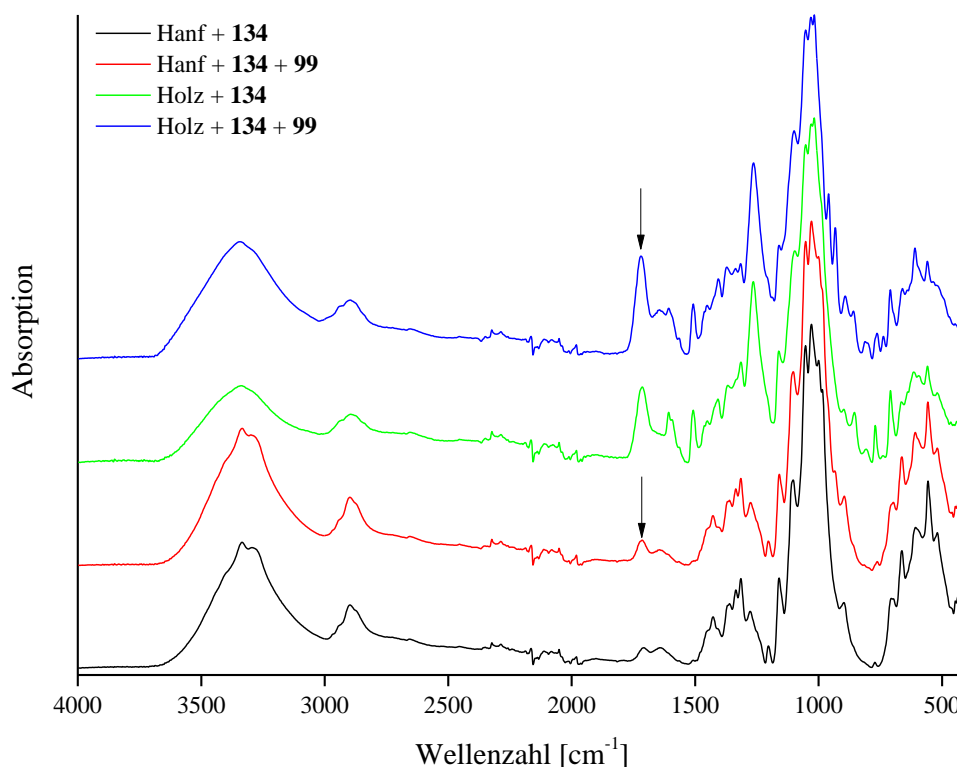
Abb. 111: Zweitmodifizierung von **143** und **144** mit **99**.

Bei der Borverbindung waren es 0.02 – 0.06 mmol/g und bei der anschließenden Phosphorverbindung **99** lagen die Werte zwischen 0.04 und 0.10 mmol/g. Somit kann von beiden Verbindungen an Hanf etwa die gleiche Menge angebunden werden, wodurch die flammenhemmende Wirkung von beiden Reagenzien im späteren Kap. 4.1 gut zu vergleichen sein sollte. Bei Holz konnte dieses Ergebnis nicht erreicht werden. Dort war etwa ein Drittel weniger von der Phosphorverbindung **99** als von der Borverbindung **134** angebunden (vgl. Tab. 15 und Tab. 16).

Tab. 16: Ergebnisse der Zweitmodifizierung von **143** und **144** mit **99**.

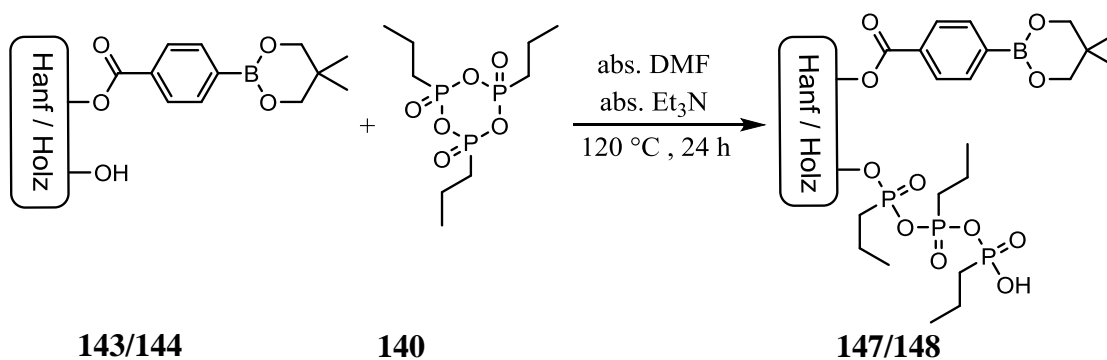
Material	WPG [%]	QCO [mmol/g]
Hanf	1.1 – 2.6	0.04 – 0.10
Holz	4.7 – 5.8	0.18 – 0.22

Trotz der geringen angebundenen Stoffmengen konnte auch hier die Zweitmodifizierung beider Materialien mit **99** durch ATR-IR-Spektroskopie bestätigt werden. In der Abb. 112 ist eine deutliche Steigerung der Intensitäten nach der zweiten Modifizierung zu erkennen. Dies ist in der Abb. 112 mit Pfeilen gekennzeichnet. Durch diese erfolgreiche nachfolgende Behandlung des Materials kann gezeigt werden, dass verschiedene Modifizierungen nacheinander möglich sind.



**Abb. 112:** ATR-IR-Spektren der Zweitmodifizierung mit **99** von Hanf und Holz, die mit **134** modifiziert wurden.

Somit könnten die flammenhemmenden Eigenschaften der beiden eingesetzten Phosphor- und Borverbindungen miteinander kombiniert werden. Zusätzlich wurden Hanf und Holz, welche mit **134** modifiziert waren, anschließend noch mit T3P<sup>®</sup> (**140**) modifiziert, da diese Verbindung gut an Hanf und Holz anbindet. Aufgrund des hohen Phosphorgehalts im Molekül war ein sehr guter Flammschutz zu erwarten (Abb. 113).



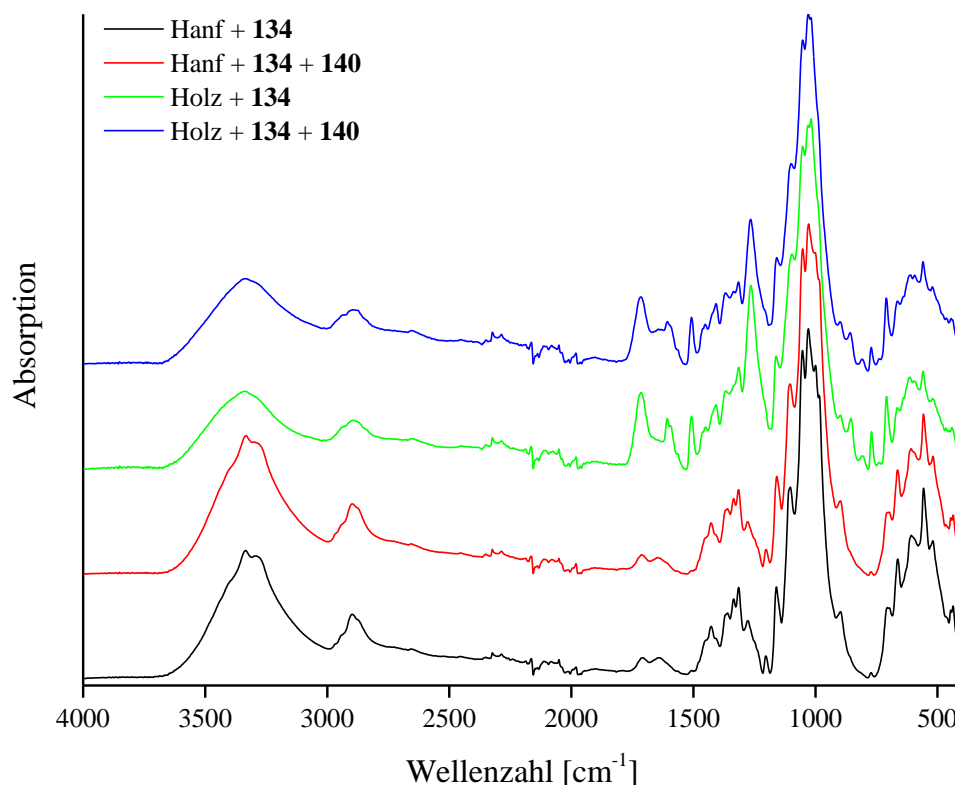
**Abb. 113:** Zweitmodifizierung von **143** und **144** mit **140**.

Entgegen den Erwartungen anhand vorheriger Modifizierungen konnte Hanf jedoch nur mit wenig T3P<sup>®</sup> modifiziert werden. Erreicht wurde ein WPG-Wert von 2.1 – 2.9%. Dies

entspricht einem QCO-Wert von 0.04 – 0.09 mmol/g. Auch diese Werte liegen wiederum in derselben Größenordnung wie die angebundene Stoffmenge von **139**, was einen Vergleich der beiden Reagenzien und ihre zu erwartende Kombinationswirkung erleichterte. Bei Holz war es nicht möglich, eine Gewichtszunahme zu erreichen (Tab. 17), wodurch primär nur die flammenhemmende Wirkung durch **134** zu erwarten war. Die Zweitmodifizierung von Hanf mit **140** konnte durch die Gewichtszunahme bestätigt werden. Jedoch war es nicht möglich, sowohl bei Hanf als auch bei Holz den spektroskopischen Beweis zu erbringen, da sich die Spektren vor und nach der Modifizierung mit **140** nicht signifikant unterschieden (Abb. 114). Somit musste zunächst davon ausgegangen werden, dass die Zweitmodifizierung nicht erfolgreich war.

**Tab. 17:** Ergebnisse der Zweitmodifizierung von **143** und **144** mit **140**.

Material	WPG [%]	QCO [mmol/g]
Hanf	2.1 – 2.9	0.04 – 0.09
Holz	–	–



**Abb. 114:** ATR-IR-Spektren der Zweitmodifizierung mit **140** von Hanf und Holz, die mit **134** modifiziert wurden.

Eine zusätzliche Modifizierung von Hanf und Holz mit **140** nach der mit **134** konnte jedoch im späteren Verlauf der Arbeit durch die thermogravimetrischen Analysen in Kap. 4.1 bestätigt werden. Es wird spektroskopisch gezeigt, dass beide Materialien nacheinander mit verschiedenen aktivierten Carbonsäuren und Reagenzien modifiziert und so die Wirkweise von Flammschutzmitteln kombiniert werden kann.

Damit könnte mit einer Zweitmodifizierung die Effektivität des Schutzes noch weiter gesteigert werden. Denkbar ist beispielsweise auch die Kombination eines FSM mit einer wasserabweisenden Substanz, welche schon von KALDUN und DRAFZ erfolgreich angebunden wurde, um so die Widerstandsfähigkeit weiter zu optimieren.<sup>[86,87]</sup>

### 3.4.4 Modifizierung mit DIC und DCC

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch mit Carbonsäuren gearbeitet, die sich nicht oder nur schwer mit 1*H*-Benzotriazol aktivieren ließen. Aus diesem Grund war es notwendig, weitere Derivate für die kovalente Modifizierung zu entwickeln.

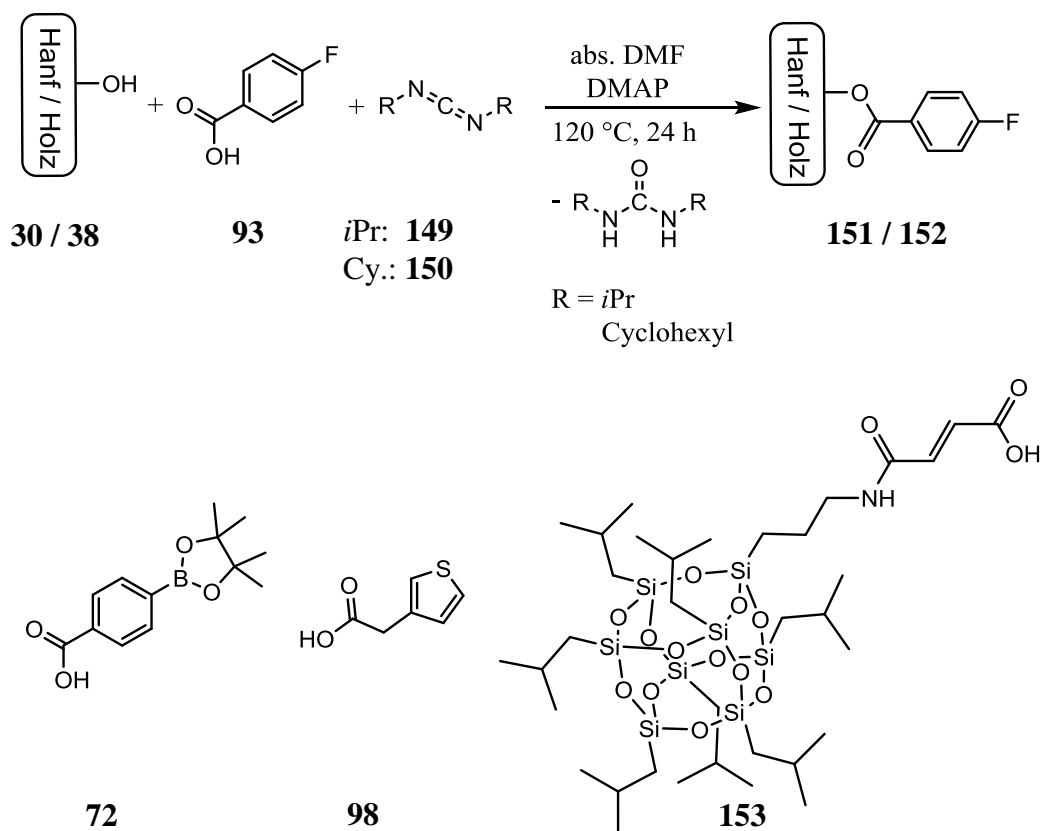


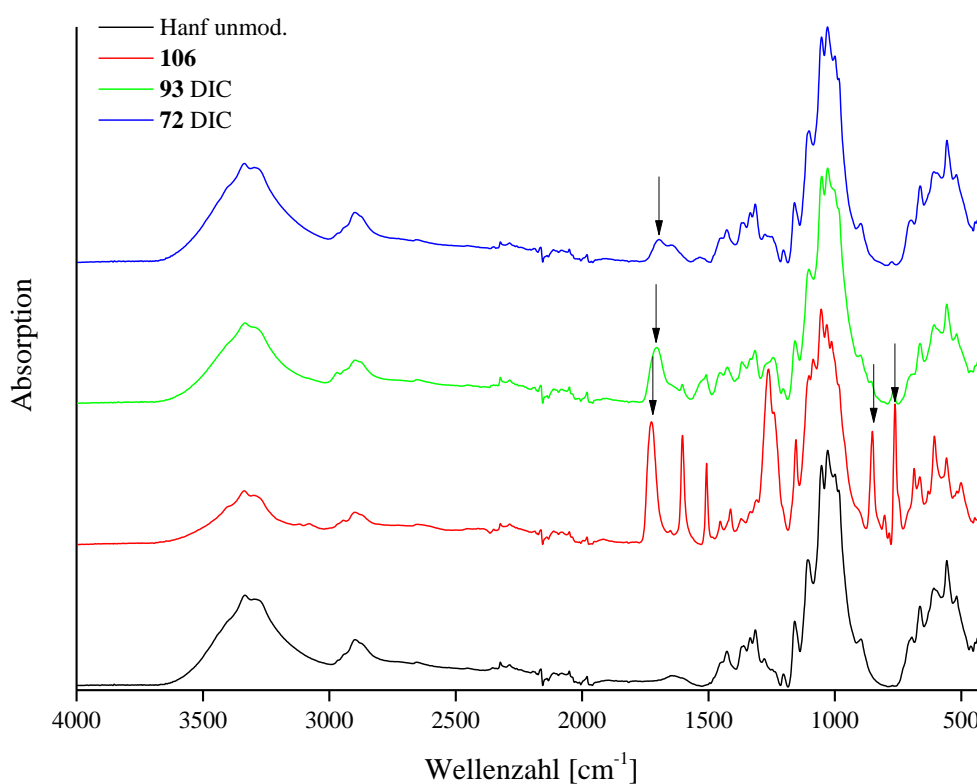
Abb. 115: Organische Säuren für die Modifizierung von Hanf und Holz mittels DIC oder DCC.

Dies erfolgte, um u.a. das später verwendete POSS<sup>®</sup>-Derivat **153** (Abb. 115 und 117), anbinden zu können. Da die Modifizierung nach NAMYSLO und KAUFMANN auf der Veresterung eines Alkohols, zu denen die Cellulose und das Lignin gehören, mit einer aktivierten Carbonsäure beruht, wurde nach einer weiteren Veresterungsmethode gesucht, die weder auf dieser Methode, noch auf der sauren Veresterung mit Mineralsäuren beruhte.<sup>[82]</sup> Als Möglichkeit wurde die STEGLICH-Veresterung in Betracht gezogen, da diese schon bei niedrigen Temperaturen oder sogar Raumtemperatur und ohne Zusatz von Säuren oder starken Basen abläuft.<sup>[124]</sup> Auf diese Weise wurde die Modifizierung von Hanf mit **93** und **153** durchgeführt, später auch an Holz. Anfänglich wurde die Modifizierung mit der Carbonsäure **93** erprobt, um die Anbindung mit der zuvor durchgeführten Benzotriazolmethode vergleichen zu können (Abb. 115). Die Reaktion erfolgte, wie alle anderen Modifizierungen auch, unter Stickstoffatmosphäre in abs. DMF bei 120 °C über einen Zeitraum von 24 h. Zuerst wurde Hanf (**30**) mit **93** und dem *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC, **150**) umgesetzt (Abb. 115). Dabei konnte ein WPG von 1.4% erreicht werden. Dieses ist, verglichen mit der Benzotriazolmethode um ein Vielfaches geringer. Dabei wurde zuvor ein WPG von 21.1% erreicht. Um nun die Anbindungsrate zu steigern, wurde das sterisch anspruchsvolle DCC durch das weniger anspruchsvolle *N,N*-Diisopropylcarbodiimid (DIC, **149**) ersetzt. Damit war es möglich, den WPG-Wert von den vorherigen 1.4% auf 5.3% zu steigern (Tab. 18).

**Tab. 18:** Ergebnisse der Modifizierungen von Hanf und Holz mit DCC und DIC bei 120 °C in abs. DMF und mit DMAP.

Reagenz	Kupplungsreagenz	Konzentration [mmol/g]	Reaktionszeit [h]	WPG [%]	QCO [mmol/g]
<b>72</b>	DIC	7	24	1.2	0.05
<b>93</b>	DCC	7	24	1.4	0.12
	DIC	7	24	5.3	0.43
<b>106</b>	( <b>93</b> Bt-aktiviert)	7	24	21.1 <sup>[84]</sup>	1.70 <sup>[84]</sup>
<b>98</b> (Holz)	DIC	7	24	0.6	0.05
<b>153</b>	DIC	7	48	0.4	0.00
	DCC	14	24	2.5	0.03
	DIC	14	24	3.2	0.03
	DIC	7	96	3.3	0.03
<b>153</b> (Holz)	DIC	7	96	2.9	0.03

Das entspricht zwar immer noch nicht dem Wert, welcher mit der aktivierten Carbonsäure **106** erreicht werden konnte (Tab. 18), zeigt aber deutlich, dass eine Modifizierung auf diesem Weg möglich ist. Auch ist das DIC dem DCC gegenüber zu bevorzugen, da es zu einer vielfach größeren Anbindungsrate führte als das DCC. Aus diesem Grund wurde für weitere Anbindungen auf diesem Weg nur noch DIC verwendet. Da die Funktionalisierungen mit der aktivierten Carbonsäure **72** nur zu geringen Gewichtszunahmen führten, wurde nun versucht, Hanf mit **72** und DIC chemisch zu verändern. Die Modifizierung konnte erfolgreich durchgeführt werden, jedoch war es auch hier nicht möglich, die Anbindungswerte der zuvor durch die mit der 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierten Carbonsäure von **72** zu erreichen. Gleiches galt zwar auch für die Reaktion mit der Carbonsäure **98**. Die Modifizierung konnte dennoch mittels ATR-IR-Spektroskopie (Abb. 116) bewiesen werden. Analog zu den erreichten WPG- und QCO-Werten waren auch die Intensitäten der Banden bei der Modifizierung mit DIC und **93** deutlich geringer als im Falle der Modifizierung mit der 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierten Carbonsäure **106** (Abb. 116, rot und grün). Die Anbindung konnte jedoch trotzdem eindeutig durch das Auftreten der neuen Carbonylbande bei ca.  $1720\text{ cm}^{-1}$  bewiesen werden.

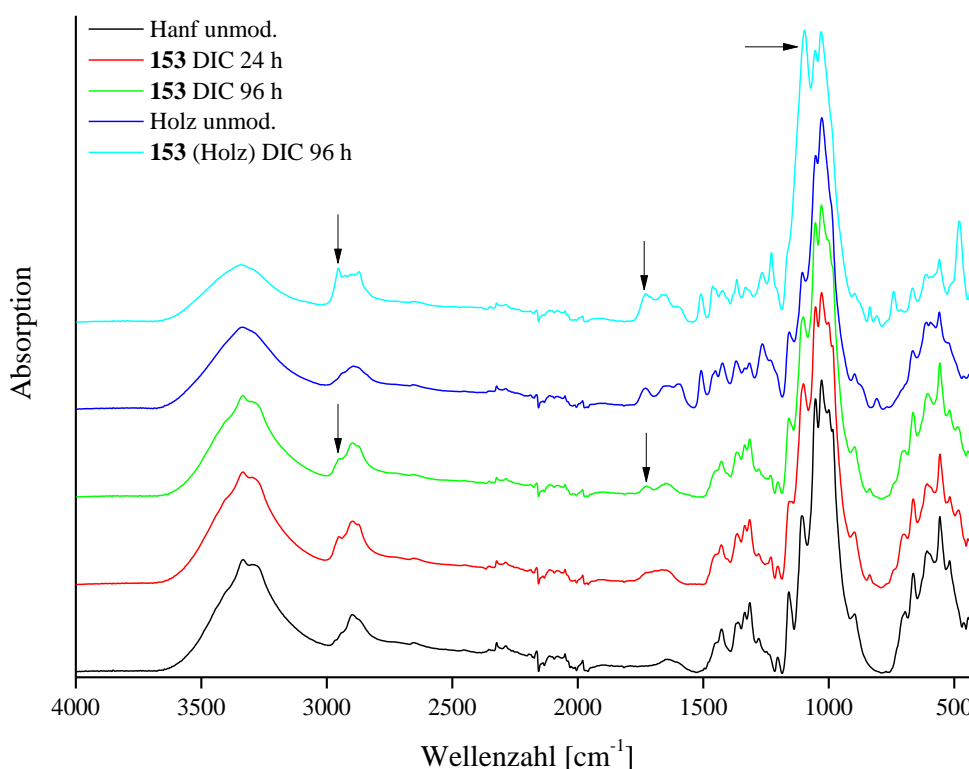


**Abb. 116:** ATR-IR-Spektren der Modifizierungen von Hanf mit der 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierten *p*-Fluorbenzoesäure (**106**), und mit DIC angebundenen Carbonsäuren **93** und **72**.





Es konnte eine Gewichtszunahme von 0.4% erreicht werden. Eine Reduzierung der Reaktionszeit von 48 h auf 24 h und gleichzeitige Erhöhung der Konzentration auf 14.0 mmol/g führte zu einer signifikanten Steigerung der angebundenen Stoffmenge von 0.00 mmol/g auf 0.03 mmol/g und zu einer Gewichtszunahme von zuvor 0.4% auf 3.2%. Die Reaktion mit DCC führte unter den gleichen Bedingungen auch hier wieder zu geringeren Werten als mit DIC. Mit Verbindung **153** wurde lediglich 2.5% Zunahme erreicht, weshalb DIC dem DCC wiederum vorzuziehen ist. Mit einer auf 96 h verlängerten Reaktionszeit (anstatt 24 h) und einer geringeren Konzentration von 7.0 anstelle 14.0 mmol/g wurden nahezu identische WPG- und QCO-Werte wie mit mehr Edukt und weniger Zeit von 3.3% und 0.03 mmol/g erreicht. Abschließend wurde Holz mit POSS<sup>®</sup> und DIC bei 120 °C über 96 h und bei 7.0 mmol/g modifiziert. Hier gelang es, mit Werten von 2.9% und 0.03 mmol/g dem Hanf vergleichbare Ergebnisse zu erzielen. Die kovalente Modifizierung wurde erneut mittels ATR-IR-Spektroskopie bewiesen, da sowohl Holz als auch Hanf, welche mit **153** modifiziert wurden, die erwarteten charakteristischen Banden zeigten (Abb. 118).



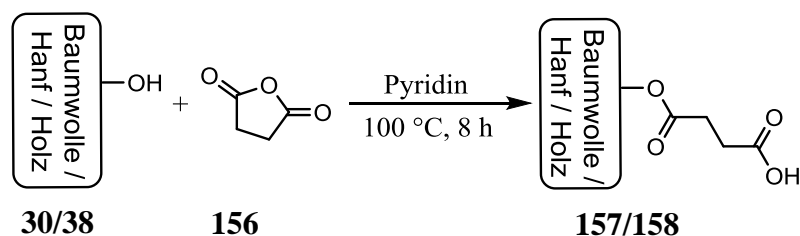
**Abb. 118:** ATR-IR-Spektren der Modifizierungen von Hanf und Holz mit **153** durch Einsatz von DIC.

So war bei dem modifizierten Holz eine Siloxan-Bande bei ca.  $1100\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, welche nur durch die erfolgreiche Modifizierung mit **153** hervorgerufen werden konnte.<sup>[123]</sup> Zusätzlich zu dieser Bande waren sowohl bei Hanf als auch bei Holz neue Banden um  $1720\text{ cm}^{-1}$  (Carbonyl) und  $2900\text{ cm}^{-1}$  (C-H) zu erkennen (Abb. 118). Ziel der Anbindung von **153** war die Hydrophobisierung und Nanostrukturierung der Oberfläche, um diese, vergleichbar dem Lotus-Effekt, wasserabweisend und selbstreinigend zu machen.<sup>[100,125]</sup>

Mit den erfolgreich durchgeführten Modifizierungen unter Zuhilfenahme von DIC und DCC konnte somit eine weitere Methode entwickelt werden, um Hanf und Holz kovalent zu modifizieren, in Ergänzung zur Verwendung von mit 1*H*-Benzotriazol aktivierten Carbonsäuren.

### 3.4.5 Herstellung von magnetischem Hanf und Holz

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden die Naturmaterialien Hanf, Baumwolle, Kiefernholz, Buchenholz und das Holz des Ahorns auch mit Bernsteinsäureanhydrid (**156**), wie in Abb. 119 gezeigt, modifiziert.



**Abb. 119:** Modifizierung von Hanf, Baumwolle und Holz (Ahorn, Buche und Kiefer) mit 34 mmol/g Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin über 8 h.

Dazu wurde nach der Vorschrift von HILL in Pyridin mit 34.0 mmol/g Bernsteinsäureanhydrid bei 100 °C über 2 h gearbeitet.<sup>[90]</sup> Abweichend zu HILL wurde nicht mit pulverisierten Materialien und innerhalb von 2 h sondern über 8 h und mit kompakten Gewebestücken oder Holzchips die Modifizierungen durchgeführt. Die erhöhte Reaktionsdauer wurde gewählt, um die Eindringtiefe und die Anbindung bei den kompakten Materialien zu verbessern.

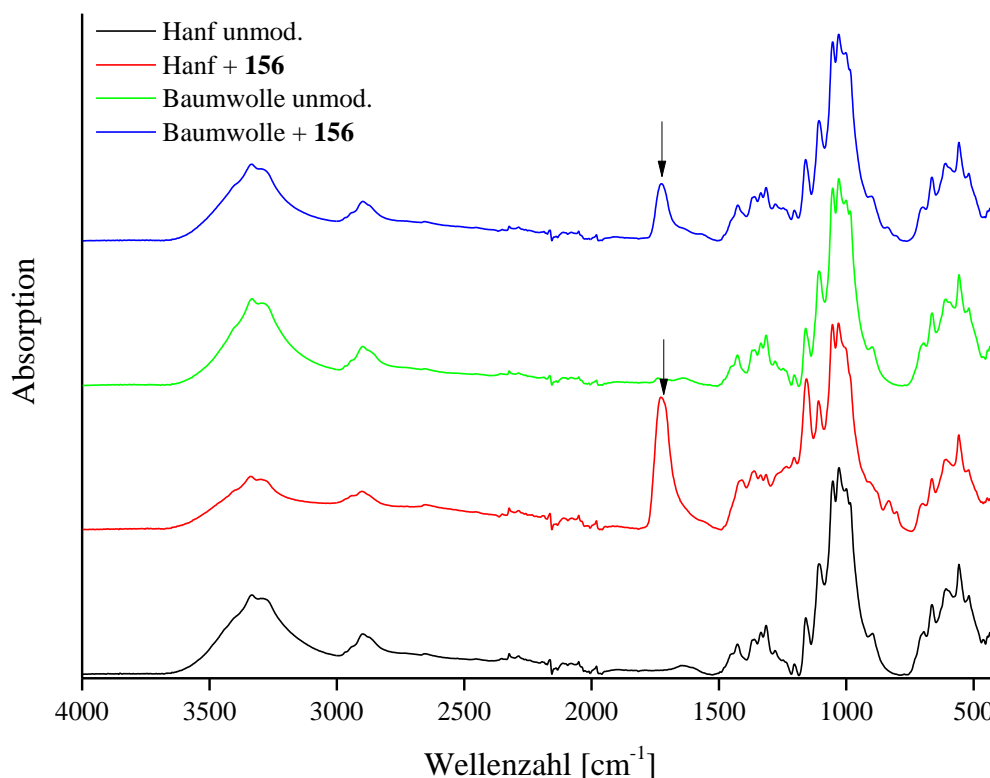


Abb. 120: ATR-IR-Spektren von Hanf und Baumwolle modifiziert mit **156**.

Alle Materialien konnten unter diesen Bedingungen gut modifiziert werden, was die Anwendung für weitere Schritte deutlich erleichterte. Die Modifizierung der Fasermaterialien wurde wiederum mittels ATR-IR-Spektroskopie bestätigt (Abb. 120). Es war in allen Spektren das Auftreten einer intensiven Carbonylbande bei ca.  $1700\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die auf die Modifizierung mit Bernsteinsäureanhydrid zurückzuführen ist. Auch die Intensität der Carbonylbande spiegelt im Vergleich zu der Schwingung bei  $1000\text{ cm}^{-1}$  die angebundenen Stoffmenge wieder, da die Intensität bei der modifizierten Baumwolle deutlich geringer war als bei Hanf. Hanf wurde gemäß dieser Spektren mit deutlich mehr Substanz modifiziert, was dann zu einer intensiveren Carbonylbande führte. Für die modifizierten Hölzer ergaben sich vergleichbare Ergebnisse (Abb. 121, Tab. 19). Von allen drei Holzsorten konnte das Splintholz der Kiefer am besten und das Kernholz des Ahorns am schlechtesten modifiziert werden. Jedoch wurden alle drei insgesamt erfolgreich funktionalisiert, da in Abbildung 121, nach der kovalenten Anbindung von jeweils zwei Carbonylgruppen mit einem Molekül **156** deutlich intensivere Carbonylbanden bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  im ATR-IR-Spektrum zu finden sind (Abb. 121). Zusätzlich wurde eine signifikante Gewichtszunahme erreicht (Tab. 19).

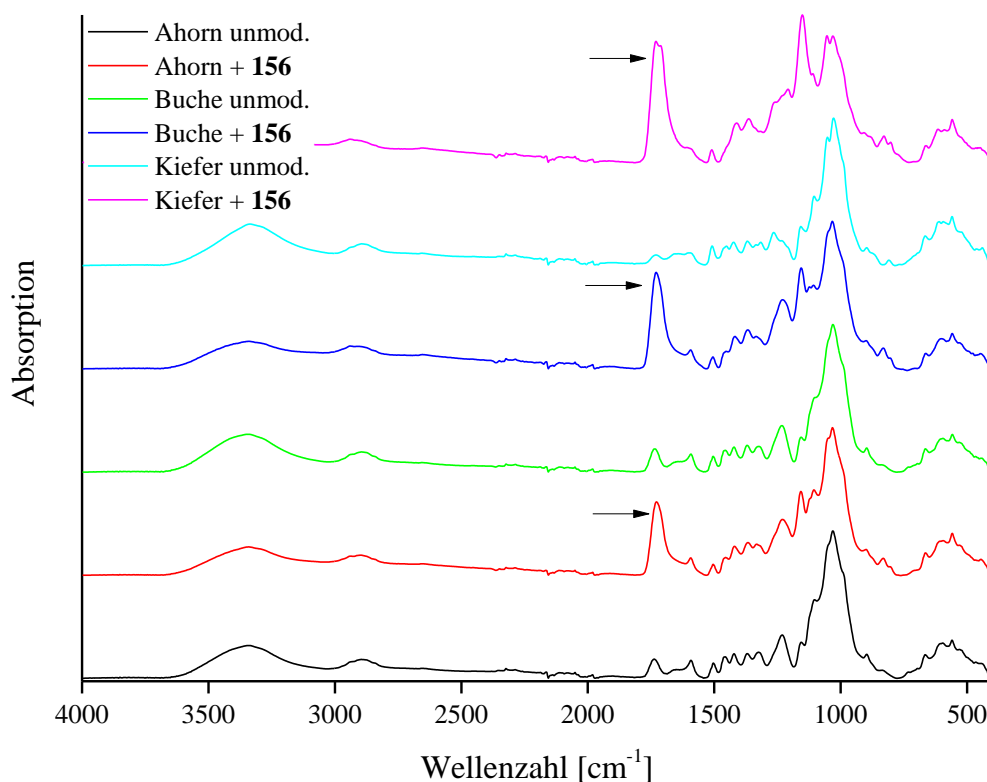


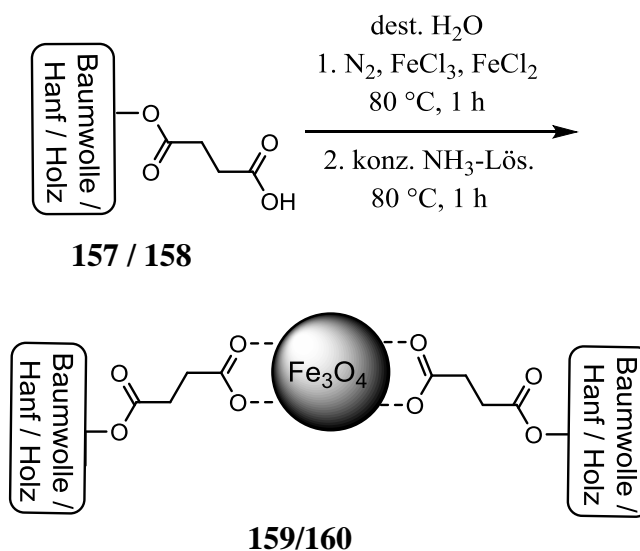
Abb. 121: ATR-IR-Spektren von Ahorn, Buche und Kiefer modifiziert mit **156**.

Somit konnte gezeigt werden, dass nicht nur, wie bei HILL, das Splintholz der Kiefer mit **156** sondern auch andere Naturmaterialien mit diesem Reagenz modifiziert werden können. Dementsprechend zeigt die Reaktion ein deutlich breiteres Anwendungsspektrum als zuvor vermutet. Auffällig ist, dass die Modifizierungen von Hanf und Kiefer die besten Ergebnisse lieferten. So konnte bei Kiefer 5.42 mmol/g und im Fall von Hanf immer noch mit 3.07 mmol/g angebunden werden. Buche und Ahorn hingegen wiesen mit 2.18 mmol/g und 1.48 mmol/g geringere QCO-Werte auf. Bei Baumwolle wurden nur 0.89 mmol/g angebunden (Tab. 19), was vermutlich auf den sehr hohen Celluloseanteil der Baumwolle von ca. 95% zurückzuführen ist.

Tab. 19: Ergebnisse der Modifizierung von den Materialien mit Bernsteinsäureanhydrid (34 mmol/g) in Pyridin bei 100 °C über 8 h.

Material	WPG [%]	QCO [mmol/g]
Baumwolle	9.0	0.89
Hanf	31.0	3.07
Ahorn	15.0	1.48
Buche	22.0	2.18
Kiefer	54.8	5.42

Die geringeren Anbindungsraten an Buche und Ahorn könnten aus der größeren Dichte der Laubhölzer im Vergleich zu Kiefernholz und aus den unterschiedlichen Anteilen von Cellulose, Hemicellulose und Lignin bei Laub und Nadelhölzern resultieren.



**Abb. 122:** Magnetisierung von den zuvor mit Bernsteinsäureanhydrid modifizierten Materialien mit Eisen(II)- und Eisen(III)-chlorid.<sup>[126]</sup>

Hintergrund der Modifizierung mit **156** ist vor allem die weitere Verwendung des kovalent veränderten Materials. Die freie Carbonsäuregruppe von **157** und **158** ermöglicht beispielsweise die Koordination von magnetischen Eisenoxidnanopartikeln (Abb. 122), welche nach LU innerhalb von 2 h bei 80 °C hergestellt und koordiniert wurden.<sup>[126]</sup> Es resultierten **157** und **158** als völlig neuartige Holz- und Gewebestücke mit magnetischen Eigenschaften (Abb. 122).

**Tab. 20:** Ergebnisse der Koordination magnetischer Nanopartikel an Bernsteinsäureanhydrid-modifizierten Naturmaterialien. Mit + gekennzeichnete Materialien wiesen magnetische und mit ++ sehr gute magnetische Eigenschaften auf.

Material	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Magnetische Eigenschaft
Baumwolle	-1.5	–	+
Hanf	-4.3	–	++
Ahorn	-1.0	–	+
Buche	-1.8	–	+
Kiefer	-5.2	–	++

Trotz der Koordination der Nanopartikel an das Material konnte keine weitere Gewichtszunahme herbeigeführt werden. Stattdessen war auffällig, dass es bei allen Proben zu einem Gewichtsverlust kam, der abhängig von der zuvor angebundenen Stoffmenge an Bernsteinsäureanhydrid war. Allgemein war die Gewichtsabnahme umso größer, je größer die Menge an angebundenem **156** war.



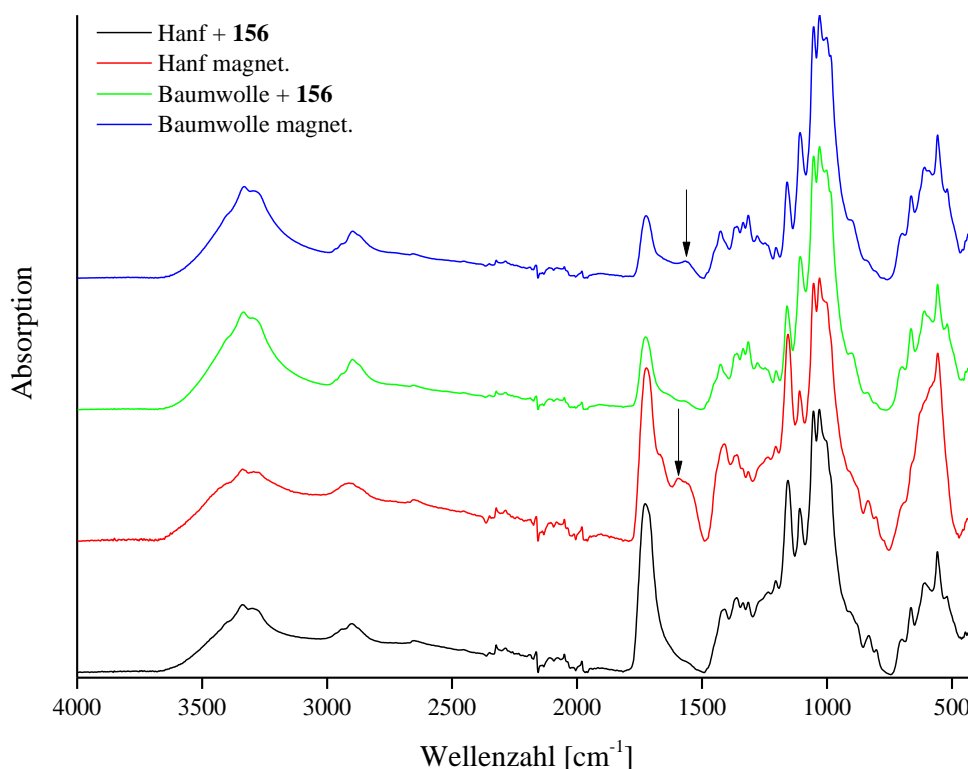
**Abb. 123:** Naturmaterialien jeweils ohne und mit magnetischen Nanopartikeln v.l.r. Kiefer, Ahorn, Buche, Baumwolle und Hanf.

Die Gewichtsabnahme kann durch Abbaureaktionen infolge der in wässriger Lösung sauren Eisenchloride und einer Reaktionstemperatur von 80 °C erklärt werden.



**Abb. 124:** Kiefernholz unmodifiziert (rechts, mikroskopische Aufnahme) und nach der Belegung mit den magnetischen Nanopartikeln ist deutlich eine Veränderung der Oberfläche zu erkennen. Eine makroskopische Aufnahme (links) und eine mikroskopische Aufnahme desselben Probenkörpers (Mitte).

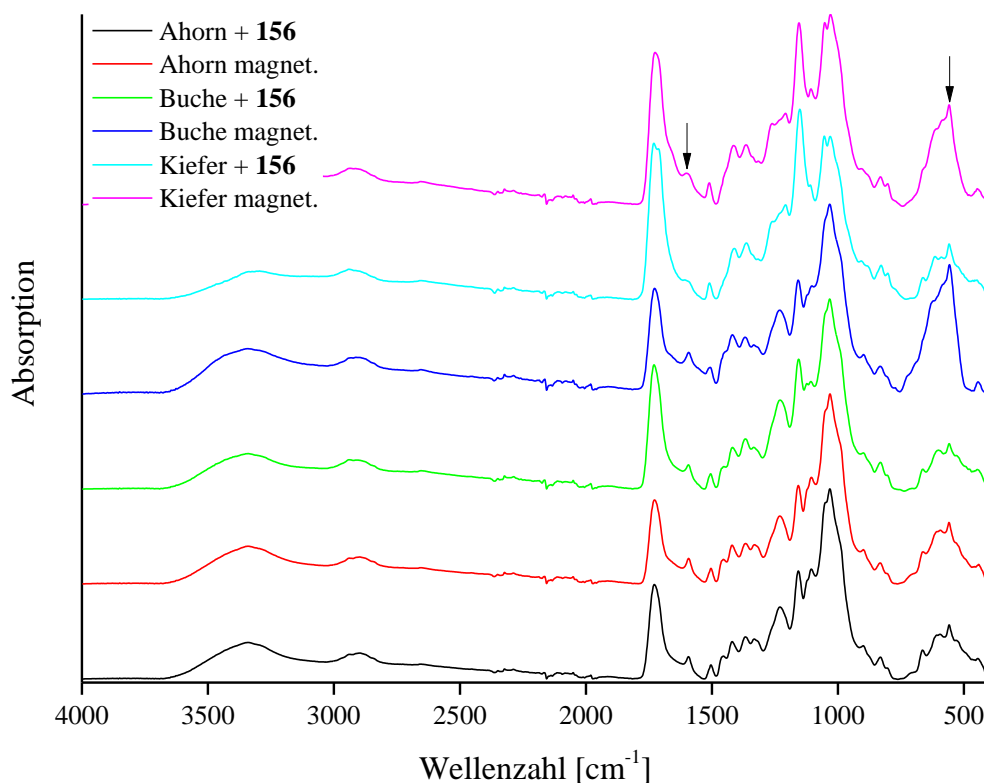
Dabei traten deutliche Veränderungen der Oberfläche auf, welche in Abb. 123 zu sehen sind. Dort sind besonders die durch den Prozess der Koordination erzeugten Veränderungen der Oberfläche im Falle der Kiefer zu erkennen. Diese wurde signifikant rauer und viele Furchen sowie Lücken sind zu erkennen (Abb. 124). Trotz der starken Veränderung der Oberflächenstruktur und auch der Farbe ist es möglich, die Koordinierung der magnetischen Nanopartikel spektroskopisch zu beweisen.



**Abb. 125:** ATR-IR-Spektren nach der Koordinierung von magnetischen Nanopartikeln an Hanf und Baumwolle, welche vorher jeweils mit **156** modifiziert waren.

So ist in den ATR-IR-Spektren bei Hanf und Baumwolle eine deutliche Veränderung im Bereich um  $1600\text{ cm}^{-1}$  und bei Hanf zusätzlich bei etwa  $600\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten (Abb. 125). Dem neuen Signal bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  kann die Schwingung des Carboxylats mit Partikeln (zweizähniger Ligand) zugeordnet werden, sodass die Koordination der synthetisierten Nanopartikel an die freie Carbonsäuregruppe bestätigt wird.<sup>[123]</sup> Für die weiteren Holzsorten konnte ebenfalls diese Veränderung beobachtet werden (Abb. 126).

Auffällig ist jedoch, dass sich im Falle von Ahorn nahezu keine Veränderung des IR-Spektrums zeigt (Abb. 126, schwarz und rot), sodass eine Koordination der Nanopartikel nur durch die Farbveränderung und gering ausgeprägte Eigenschaften belegt werden konnte (Abb. 123, Mitte oben). Somit war auch diese weiterführende Modifizierung allgemein erfolgreich und konnte bis auf den modifizierten Ahorn mittels ATR-IR-Spektren bestätigt werden.



**Abb. 126:** ATR-IR-Spektren nach der Koordinierung von magnetischen Nanopartikeln an Ahorn, Buche und Kiefer, welche vorher jeweils mit **156** modifiziert waren.

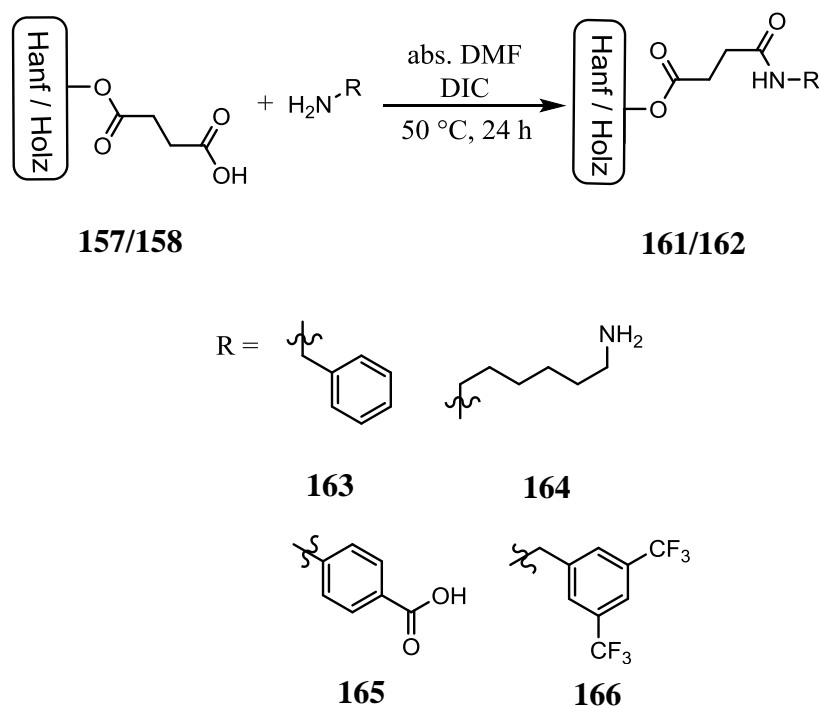
Neben den neuen magnetischen Eigenschaften und den Veränderungen der Oberfläche waren zusätzlich die magnetischen Eigenschaften signifikant von den angebundenen Stoffmengen an **156** abhängig. Je mehr Bernsteinsäureanhydrid angebunden wurde, desto mehr Nanopartikel konnten koordiniert werden. Somit wurden die magnetischen Eigenschaften ausgeprägter und ebenso die Signalintensitäten im ATR-IR-Spektrum (Tab. 20: + oder ++, Abb. 125 und Abb. 126). In Abb. 127 sind das magnetische Kiefernholz links und der gleichzusetzende Hanf rechts abgebildet. Gut zu erkennen ist das Anhaften der Proben an dem Neodym-Eisen-Bormagneten.



**Abb. 127:** „Magnetisches Holz“ (links) und „magnetischer Hanf“ (rechts), jeweils an einem Neodym-Eisen-Bormagneten haftend.



Mit dieser Vorgehensweise ist es möglich, neuartiges magnetisches Naturmaterial herzustellen. Dieses könnte im Baubereich, als Verkleidung von Stahlträgern oder auch in der heterogenen Katalyse Anwendung finden, wenn entsprechende katalytisch aktive Nanopartikel wie z. B. Kobalt- oder Goldnanopartikel koordiniert werden und deren Aktivität nach der Koordinierung erhalten bleibt.



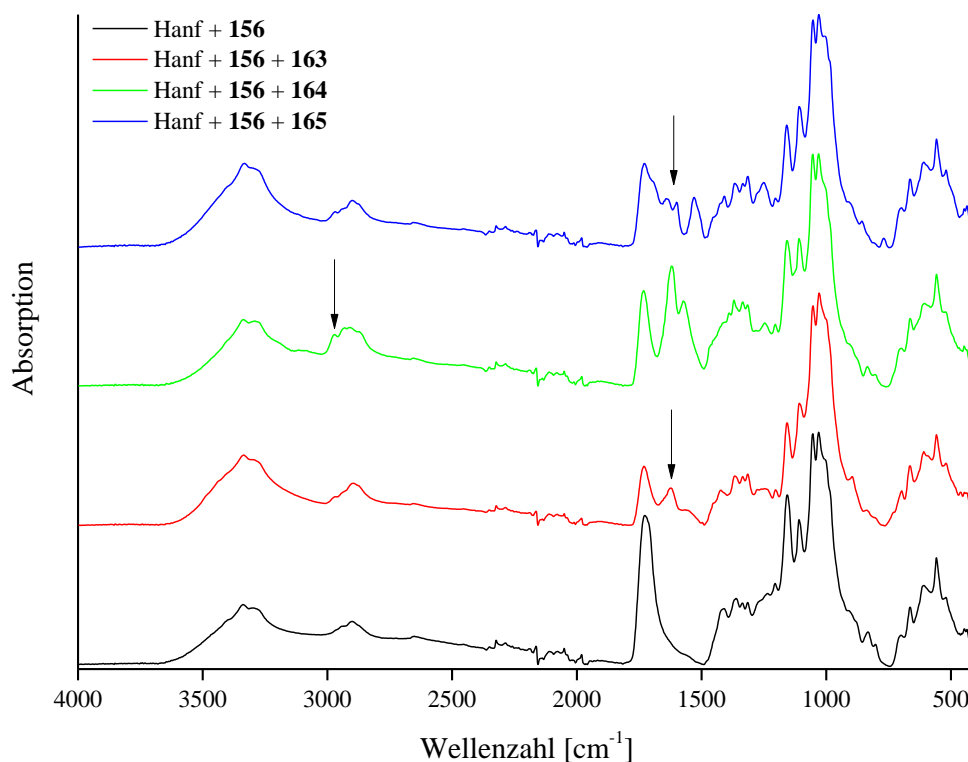
**Abb. 128:** Zweitmodifizierung nach HILL mit verschiedenen Aminen.<sup>[90]</sup>

Die mit **156** modifizierten Materialien wurden noch auf vielfältige Art und Weise weiter modifiziert, da die Carbonsäurefunktion zahlreiche weitere Anbindungsmöglichkeiten bietet (Abb. 128). Beispielsweise wurde von HILL modifiziertes Kiefernholzmehl in einem anschließenden Schritt mit DIC und 1,6-Hexandiamin (**164**) umgesetzt, wodurch eine Peptidbindung aufgebaut wurde. Nach dieser Reaktion erfolgte mit dem zweitmodifizierten Produkt Holzmehl, welches auch mit Bernsteinsäureanhydrid funktionalisiert werden konnte, unter leicht erhöhten Druck und mit DIC eine Quervernetzung.<sup>[90]</sup> Zusätzlich bietet diese Methode noch weitere Anwendungsmöglichkeiten. Es wurden zur Vorbereitung der Bachelorarbeit von FEUGE die Materialien **157/158** mit verschiedenen aliphatischen und aromatischen Aminen und DIC in abs. DMF bei 50 °C über 24 h zur Reaktion gebracht (Abb. 128). Die Zweitmodifizierungen mit den Aminen aus Abb. 128 waren durchweg erfolgreich (Tab. 21) und wurden spektroskopisch bestätigt.

**Tab. 21:** Resultate der Zweitmodifizierung nach HILL mit DIC und verschiedenen Aminen.

Verbindung	Material	WPG [%]	QCO [mmol/g]
<b>163</b>	Hanf	1.9	0.18
	Holz	4.5	0.43
<b>164</b>	Hanf	22.7	1.97
	Holz	49.2	4.27
<b>165</b>	Hanf	6.7	0.56
	Holz	8.0	0.66
<b>166</b>	Holz	6.9	0.29

In den ATR-IR-Spektren von Hanf, modifiziert mit **156** und anschließend umgesetzt mit den Verbindungen **163** – **166**, waren deutliche neue Signale bei ca.  $1600\text{ cm}^{-1}$  und  $2900\text{ cm}^{-1}$  in den Spektren zu finden (Abb. 129). Das Signal bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  kann der neu gebildeten Peptidbindung zugeordnet werden.<sup>[90,123]</sup> Das Signal bei  $2900\text{ cm}^{-1}$  in der Abb. 129 (grün) nach der zweiten Modifizierung mit **164** ist den Alkylschwingungen des angebundenen 1,6-Hexandiamins (**164**) zuzuordnen.

**Abb. 129:** ATR-IR-Spektren nach der Zweitmodifizierung von Hanf mit **156** mit den Aminen **163** – **165**.

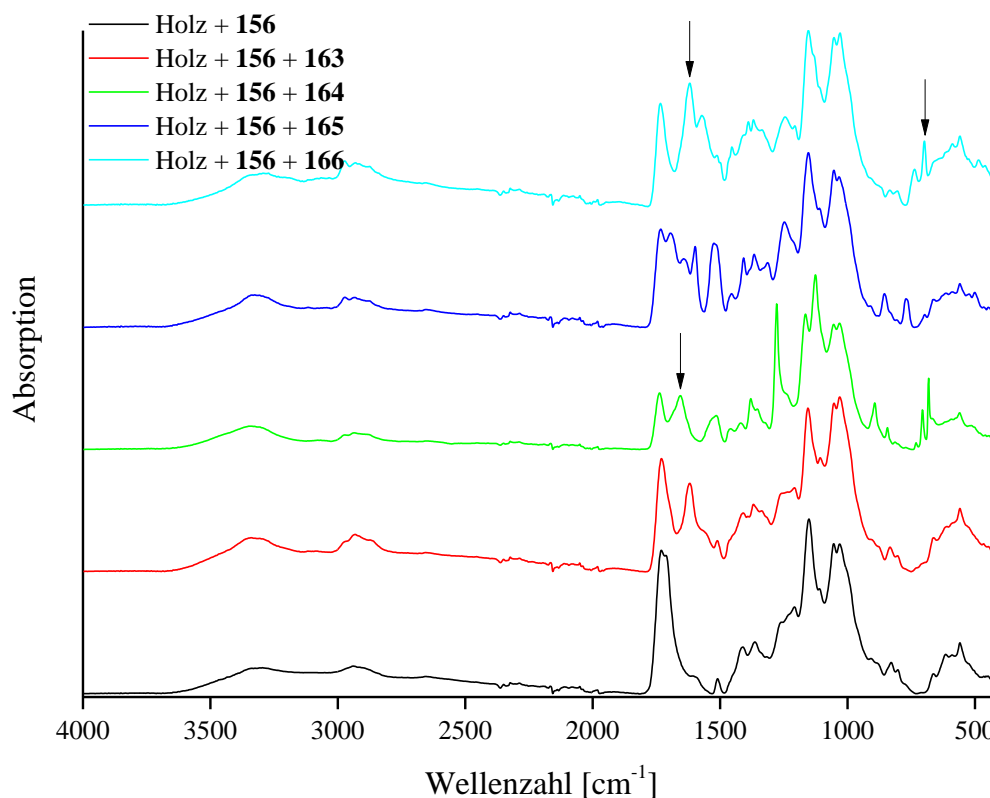


Abb. 130: ATR-IR-Spektren nach der Zweitmodifizierung von Holz + **156** mit den Aminen **163–166**.

Bei der Funktionalisierung von Holz mit den Derivaten **163 – 166** konnte ebenso das Signal der neu gebildeten Peptidbindung bei 1600 cm<sup>-1</sup> gefunden werden (Abb. 130). Auffällig ist bei allen Zweitmodifizierungen von Hanf und Holz, dass mit **164** die besten Ergebnisse erreicht werden konnten. So kam es bei Hanf zu einer Gewichtszunahme von 22.7% und einem QCO-Wert von 1.97 mmol/g. Bei Holz waren es sogar 49.2% und ein QCO-Wert von 4.27 mmol/g. Durch den Einsatz von Benzylamin- und Anilinderivaten ging die angebundene Stoffmenge deutlich zurück, und es konnten nur noch recht geringe Mengen von 0.18 mmol/g bei der Umsetzung von Hanf mit **163** angebunden werden (Tab. 21). Dies entspricht einer Abnahme der Stoffmenge um 90%, im Vergleich zur Verbindung **164**. Dieses Resultat ergibt sich ebenfalls für Kiefernholz, das mit **163** in einer Zweitmodifizierung umgesetzt wurde. Die Reaktion von Hanf und Holz (modifiziert mit Bernsteinsäureanhydrid) mit **165** und DIC kann zusätzlich neben der Zweitmodifizierung noch zur Polymerisation der 4-Aminobenzoesäure (**165**) führen, sodass sich auch ein Polyamid auf der Oberfläche gebildet haben kann. Alle Zweitmodifizierungen waren erfolgreich, sodass FEUGE auf diesem Weg in seiner Bachelorarbeit weitere Amine und auch das Amino-POSS<sup>®</sup> anbinden konnte. POSS<sup>®</sup> führte dabei zu einer starken

Hydrophobisierung des Materials.<sup>[127]</sup> Somit konnte durch Anpassung und Optimierung der von HILL für Kiefernholzmehl genutzten Bedingungen<sup>[90]</sup> weitere Naturmaterialien vielfältig modifiziert und mit teils völlig neuen und für das Ursprungsmaterial atypischen Eigenschaften versehen werden.

## 4 Untersuchung der modifizierten Materialien

Zur Untersuchung der modifizierten Materialien wurden verschiedene Methoden wie z. B. die ATR-IR-Spektroskopie (siehe Kap. 1.8.3) und die thermogravimetrische Analyse (TGA) genutzt, um Aussagen über die Modifizierung und die veränderten Eigenschaften treffen zu können. Mit Hilfe der TGA kann z. B. der Einfluss des angebundenen Reagenzes auf die flammenhemmende Wirkung festgestellt werden. Gleichzeitig ist es mittels TGA möglich, eine kovalente Modifizierung zu bestätigen, obwohl der WPG-Wert negativ und somit der QCO-Wert nicht bestimmbar war oder auch im ATR-IR-Spektrum kein entsprechendes Signal sichtbar war. Mit weiteren Methoden wie der Pyrolyse GC/MS wurden die Veränderungen hinsichtlich der Abbauprodukte nach der Modifizierung untersucht.

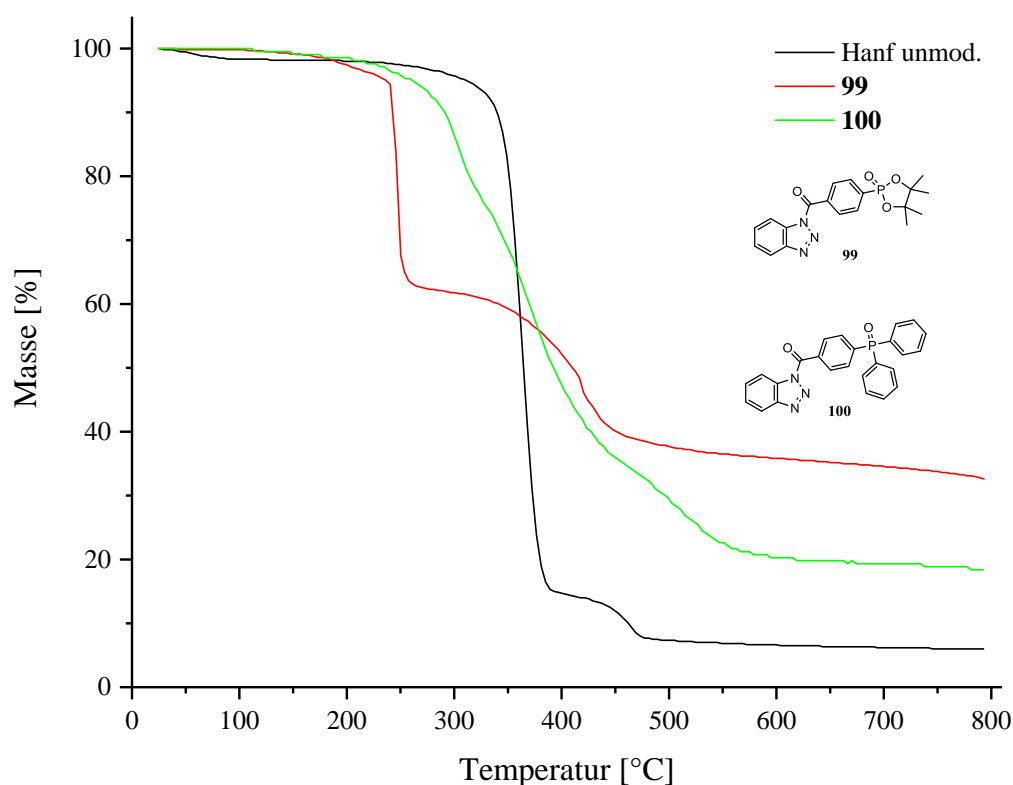
### 4.1 TGA der modifizierten Materialproben sowie grundlegende Versuche zum potenziellen Flammschutz

Mit der thermogravimetrischen Analyse ist es möglich, Aussagen über die flammenhemmenden Eigenschaften und über eine erfolgreiche Anbindung zu treffen. So wurden u.a. schon ab den 1960er Jahren Studien über das thermische Abbauverhalten cellulosehaltiger Materialien und entsprechender mit Bor- und Phosphorverbindungen behandelte/tränkte Produkte angefertigt. So gelang es PRICE, GAO, EINSELE oder auch KAUR, Rückschlüsse auf eine mögliche Verwendung als Flammschutzmittel zu ziehen.<sup>[44,54,128,129]</sup> Durch die Arbeit von EINSELE konnte direkt nach der Modifizierung aus dem Naturmaterial, der Struktur und der angebundenen Menge der jeweiligen Phosphorverbindung die zu erwartende flammenhemmende Wirkung abgeschätzt werden.<sup>[54]</sup> Demnach ist für einen effektiven Flammschutz mit Phosphorsäure- und Phosphonsäureestern bei cellulosebasierten Materialien ein Phosphorgehalt von mindestens 1.6% nötig. Aus diesem Grund wurde nach der Modifizierung der Phosphorgehalt für die gesamte Probe wie folgt berechnet.

$$\text{Formel 3: } X = \frac{\frac{n \cdot M_{P \text{ o. } B}}{M_{\text{angebundene Substanz}}} \cdot m_{\text{angebunden}}}{m_{\text{modifiziert}}} \quad [\%]$$

$X$	= Gehalt des Elements im Probenkörper
$n$	= Anzahl der im gebundenen Molekül enthaltenen P- oder B-Atome
$M_{P \text{ o. } B}$	= Molare Masse von Phosphor (30.974 g/mol) oder Bor (10.811 g/mol)
$M_{\text{angebundener Substanz}}$	= Molare Masse des kovalent gebundenen Moleküls
$m_{\text{angebunden}}$	= angebundene Masse
$m_{\text{modifiziert}}$	= Masse des modifizierten Naturmaterials

In Kombination mit den berechneten Werten, der Struktur des angebundenen Reagenzes und der thermogravimetrischen Analyse konnten über die Veränderung der Abbaustufen die flammenhemmenden Eigenschaften bestimmt werden. Das thermische Verhalten der genutzten Naturmaterialien Hanf und Holz entsprach dem Verhalten, das in der Literatur beschrieben worden war.



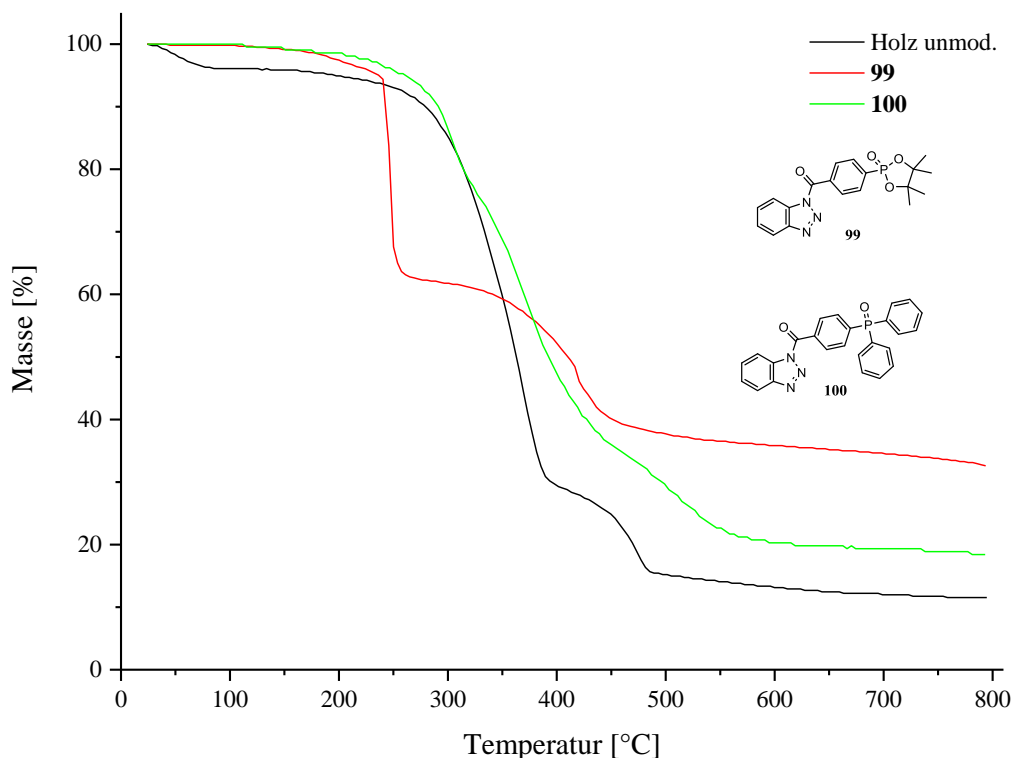
**Abb. 131:** TGA von unmodifiziertem Hanf im Vergleich mit den phosphorhaltigen, nicht kovalent gebundenen 1H-Benzotriazolyl-aktivierten Reinsubstanzen **99** und **100**.

In der Abb. 131 ist in schwarz die TGA von unmodifiziertem Hanf zu sehen. Diese wies bei etwa 50 °C einen kleinen Abbauschritt von 2% (Entfernung von Wasser) und einen großen zweiten Abbauschritt bei 363 °C auf, bei dem es zur Depolymerisation der

Cellulose und des Lignins kam und etwa 84% des gesamten Materials abgebaut wurden. In diesem Schritt werden nach BRADBURY zu Beginn ab ca. 170 °C CO und CO<sub>2</sub> sowie verschiedene Hydroperoxide und Oxide der Cellulose, wie z. B. 1-Carboxylcellulose, 2,3-Dicarboxylcellulose oder 6-Carboxylcellulose gebildet.<sup>[130]</sup> Zusätzlich zu diesen Produkten entstehen noch Methan, diverse Alkene, Aldehyde und Ether.<sup>[131]</sup> Aus dem enthaltenen Lignin (insbesondere bei Holz) werden bei dieser Temperatur noch Methyl-, Ethyl-, und Vinylguaiacol sowie Vanillin freigesetzt.<sup>[132]</sup> Ein weiterer großer Schritt wurde bei 461 °C gefunden. Hier wurden nochmal 8% entfernt, sodass ein Rückstand von etwa 6% verbleibt. Abbauprodukte in diesem Schritt waren auch wieder CO, CO<sub>2</sub>, Methan und zusätzlich Ethan, Ethen, Phenole, Hydroxyphenole und Guaiacol/Syringyl-Verbindungen.<sup>[132]</sup> Dabei stammte das CO aus dem Abbau von Ethern (C-O-C) und Carboxylgruppen (C=O), das CO<sub>2</sub> aus den zuvor bei etwa 170 bis 360 °C gebildeten Carbonsäuren (COOH) und anderen Verbindungen mit Carboxylgruppen (C=O). Methan und die aromatischen Produkte stammten überwiegend aus dem Lignin und den darin enthaltenen aromatischen Methoxygruppen (C-O-CH<sub>3</sub>).<sup>[131,132]</sup> Der im letzten Abbauschritt bei 450 °C gebildete Rückstand besteht zu Teilen aus aromatischen und ungesättigten Verbindungen, die hauptsächlich aus Lignin stammen.<sup>[133]</sup> Die genannten Abbauprodukte treten sowohl bei Hanf als auch bei Holz bei den entsprechenden Temperaturen auf, jedoch variieren die Zusammensetzungen je nach Anteilen von Hemicellulose, Cellulose und Lignin. Das hier bei Hanf beobachtete Temperaturverhalten in der TGA stimmte mit dem überein, das aus der Literatur für Cellulose und Baumwolle bekannt ist.<sup>[30,55,129,131,134–139]</sup> Im Vergleich dazu sind in Abb. 131 noch die reinen, nicht angebundenen 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierten Carbonsäuren **99** und **100** mit abgebildet um zu zeigen, welche Tendenzen die Veränderungen der TGA durch Modifizierung mit den potentiellen Flammschutzmitteln haben könnten.

Die größten Unterschiede zum Hanf sind bei der Verbindung **99** zu erkennen. Hier sind es im Wesentlichen zwei Abbaustufen. Der erste Abbau erfolgte bei 245 °C mit 34% und der zweite bei etwa 418 °C mit 29%. Von der Verbindung blieben 33% des Ausgangsmaterials übrig (Abb. 131, Abb. 132, rot). Die Phosphorverbindung **100** hingegen zersetzte sich langsamer über einen Temperaturbereich von 240 – 600 °C. Als Rückstand verblieben lediglich 18%. Da aus der Literatur (GAO, XU) bekannt war, dass phosphorhaltige FSM die Pyrolysetemperatur der Cellulose (360 °C) deutlich senken, ist bei **99** und **100** von einem

guten Flammenschutz in Kombination mit Cellulose auszugehen.<sup>[128,134,140,141]</sup> Zusätzlich werden durch **99** und **100** die Intensitäten der Abbauschritte bei 360 und 460 °C verändert und der Rückstand erhöht. Diese Veränderungen sind bei **99** signifikant. Somit ist davon auszugehen, dass die Verbindung **99** den besten Flammenschutz zeigt.<sup>[54,128,134,140,141]</sup> Bei modifiziertem Hanf, bei dem eine Phosphorverbindung eingesetzt wurde, zeigte sich im besten Fall eine TGA-Kurve, die der von **99** sehr ähnlich ist.



**Abb. 132:** TGA von unmodifiziertem Holz im Vergleich mit den phosphorhaltigen, nicht kovalent gebundenen 1H-Benzotriazolyl-aktivierten Reinsubstanzen **99** und **100**.

Für die TGA von unmodifiziertem Holz konnten ebenfalls mehrere Abbauschritte beobachtet werden, die wie zuvor bei Hanf beschrieben die gleichen Abbauprodukte freisetzen, jedoch war der Anteil aromatischer Produkte aufgrund des erhöhten Ligninanteils im Vergleich zum Hanf größer (Abb. 132, schwarz). Es gibt erneut einen Abbauschritt bei 53 °C mit einem Verlust von 4% (Entfernung von Wasser). Danach schloß sich der größte Zersetzungsschritt bei 346 °C (67%) an. Die dritte Abbaustufe erfolgte bei 469 °C mit einem Verlust von 17%, sodass bei Holz 11% Rückstand übrig blieben. Auch hier konnte ein zur Literatur (GAO und PRIES) gut vergleichbares thermisches Zersetzen beobachtet werden.<sup>[46,128,140,141]</sup> Bei Hanf und Holz ist bis auf den Abbauschritt von ca. 50 bis 150 °C (Entfernung von Wasser) zurzeit nicht in der Literatur



bekannt, welche chemischen Verbindungen jeweils folgenden Abbaustufen um 350 und 460 °C genau entstehen. Bekannt ist lediglich von PRICE, dass beim letzten Pyrolyseschritt Methan und Wasser entstehen.<sup>[27]</sup>

Da sowohl bei Hanf als auch bei Holz die erste Abbaustufe bei 50 – 60 °C immer nahezu gleich ausfiel und durch die Modifizierung nicht beeinflusst wurde, wurde diese im weiteren Verlauf dieses Kapitels nicht weiter berücksichtigt.

#### 4.1.1 TGA von Hanf modifiziert mit Bor- und Phosphorverbindungen

Die Modifizierung von Hanf verlief mit Phosphorverbindungen deutlich besser als mit Borverbindungen. Ersichtlich wurde dies durch die an das Material gebundenen Bor- und Phosphormengen (Tab. 22).

**Tab. 22:** Erreichte Phosphor und Boranteile des modifizierten Hanfs bei 120 °C in 24 h und verschiedenen Konzentrationen des Edukts.

Genutzte Verbindung	Anteil [%]	Element	Anteil [%]	Element	Anteil [%]	Element
	7.0 mmol/g		3.5 mmol/g		1.0 mmol/g	
<b>99</b>	0.51 – 0.68	P	0.24 – 0.49	P	0.09 – 0.16	P
<b>100</b>	0.82	P	0.45 – 0.51	P	0.18 – 0.46	P
<b>101</b>	0.02 – 0.04	B	0.00 – 0.02	B	–	B
<b>102</b>	0.00 – 0.20	B	0.00 – 0.09	B	0.00 – 0.28	B
<b>103</b>	0.02 – 0.11	B	0.04 – 0.10	B	0.00 – 0.01	B
<b>134</b>	0.04 – 0.05	B	0.00 – 0.03	B	–	B
<b>140</b>	3.36 – 3.53	P	2.32 – 3.18	P	0.13 – 2.90	P

Ausgehend von der Aussage von EINSELE, dass bei Baumwolle bei dem Einsatz von Phosphonsäureestern ab einem Phosphorgehalt von 1.60% ein effektiver Flammenschutz erreicht werden kann, ist nur bei **140** ein hervorragender Flammenschutz zu erwarten,<sup>[54]</sup> da hier ein maximaler Phosphorgehalt von sogar 3.53% erzielt werden konnte. Demgegenüber konnten bei **99** maximal 0.68% und bei **100** maximal 0.82% erreicht werden. Die prozentualen Anteile des Bors bei anderen Proben, modifiziert mit **101** und **134**, waren teilweise so gering, dass nur mit einem geringen oder gar keinem Flammenschutz zu rechnen war. Die thermogravimetrische Analyse der mit **99** modifizierten Hanfproben (Abb. 133) zeigte jedoch, dass der Verlauf der Kurve erwartungsgemäß beeinflusst wurde.

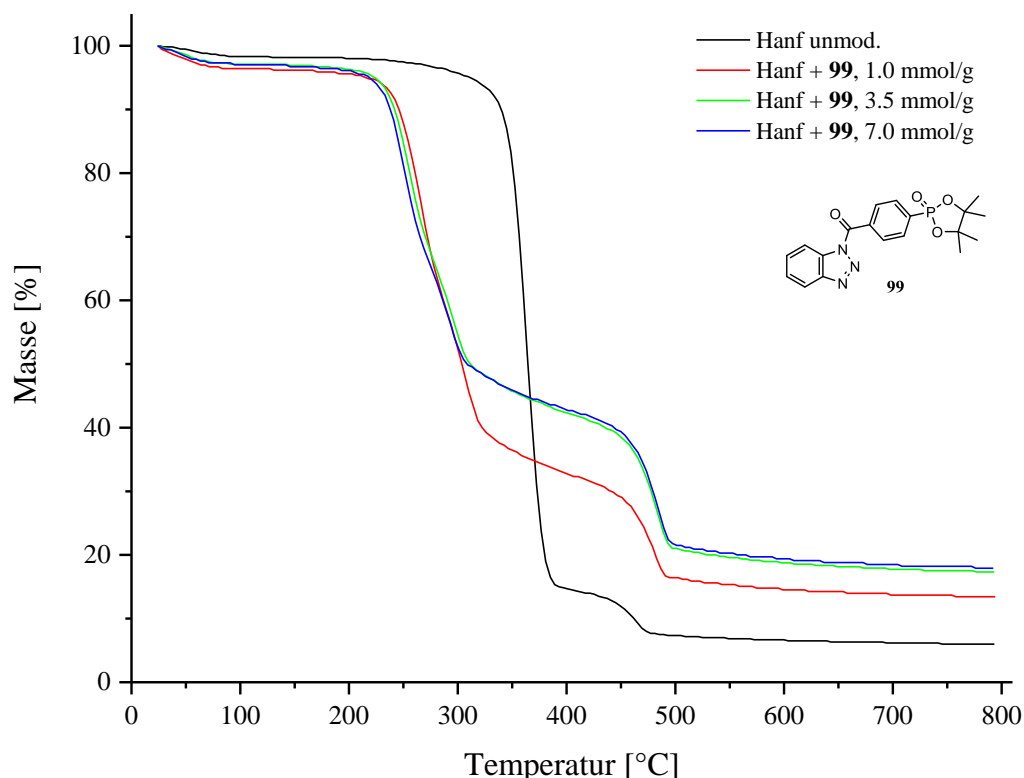
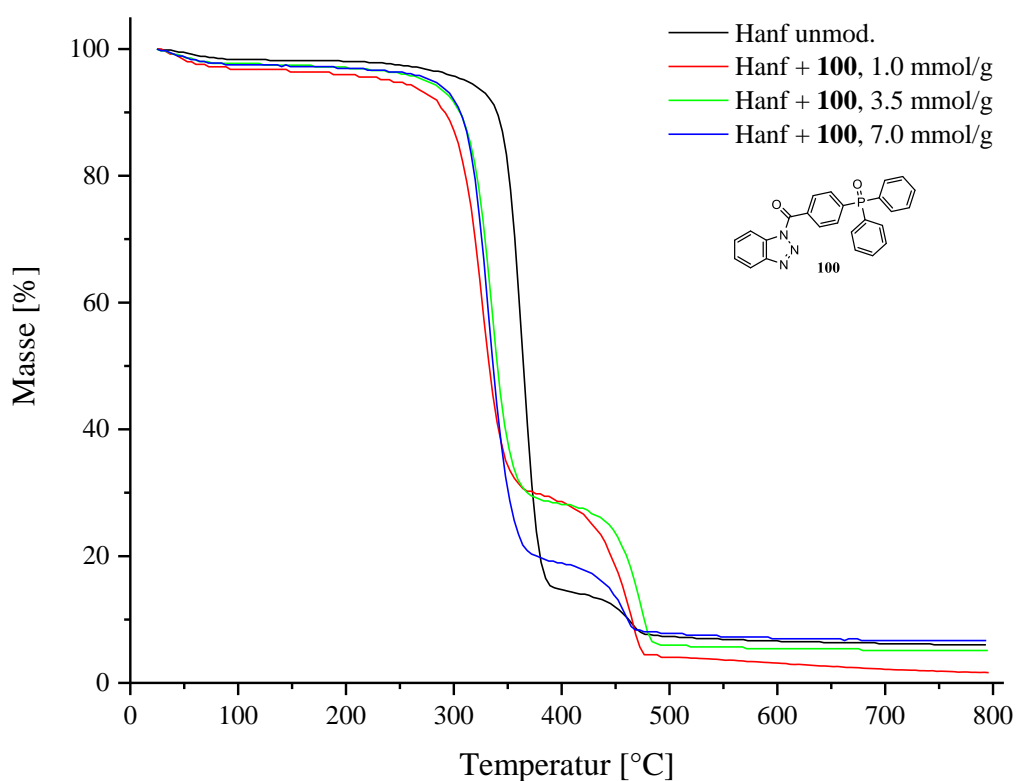


Abb. 133: TGA von unmodifiziertem und mit **99** modifiziertem Hanf, bei verschiedenen Konzentrationen.

So konnte die erste Pyrolysetemperaturstufe von 360 °C für den unmodifizierten Hanf bei allen drei Konzentrationen auf etwa 255 °C gesenkt werden (Tab. 23). Dies entsprach nahezu dem Maximalwert der reinen Verbindung **99** (245 °C). Zusätzlich wurde auch die Intensität dieses Abbauschriffs von mehr als 83% auf nur noch 54% reduziert. Gleichzeitig wurde der Zersetzungsschritt bei 461 °C (Abb. 133, schwarz und Tab. 23, **99**) um etwa 20 auf 482 °C verschoben. Die Reduzierung der Intensität der zweiten Stufe bei 360<sub>unmod.</sub>/255 °C<sub>mod.</sub> führte zu einer Erhöhung der Intensität bei 482 °C. Es wurden in dieser Stufe anstatt der 8% bei unmodifiziertem Hanf nun 25% abgebaut. Zusätzlich wurde noch die Menge des gebildeten Rückstands von 6 auf 18% angehoben (Tab. 24). Dies entsprach etwa der Hälfte des für **99** maximal möglichen Rückstands. Durch **99** wurde die TGA wie durch die aus der Literatur bekannten phosphorhaltigen Flammschutzmittel beeinflusst.<sup>[46,55,128,129,136,137,140–142]</sup> Somit ist davon auszugehen, dass Hanf mit **99** hervorragend gegen Flammen geschützt werden kann, obwohl nach EINSELE (Bezugssystem Baumwolle) ein zu geringer Phosphorgehalt vorlag.

**Tab. 23:** Temperaturen der 2. und 3. Abbaustufen der TGA von unmodifiziertem und mit **99**, **100** und **140** modifiziertem Hanf. Die Werte in Klammern geben den Massenverlust der Stufe in [%] an.

Verbindung	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
	2. Schritt	3. Schritt	2. Schritt	3. Schritt	2. Schritt	3. Schritt
	7.0 mmol/g		3.5 mmol/g		1.0 mmol/g	
<b>Hanf unmod.</b>	362.6 (83.8)	460.8 (8.5)	—	—	—	—
<b>Hanf + 99</b>	253.8–256.8 (50.2–53.6)	476.9–482.0 (24.0–30.4)	252.2–304.4 (52.4–56.5)	472.4–481.0 (16.2–25.8)	275.5–314.0 (58.1–66.3)	463.8–475.9 (13.0–25.7)
<b>Hanf + 100</b>	329.7–333.2 (68.6–78.4)	453.7–464.3 (12.4–24.6)	334.7–338.3 (69.2–79.5)	456.2–467.2 (11.6–23.2)	325.1–347.9 (66.9–83.5)	456.2–488.1 (6.8–28.0)
<b>Hanf + 140</b>	246.7–249.7 (41.0–41.7)	471.9–477.5 (38.6–41.9)	254.3–260.8 (40.0–40.9)	475.9–480.0 (42.5–36.0)	255.3–297.8 (43.2–70.0)	469.6–481.5 (35.6–50.5)

**Abb. 134:** TGA von unmodifiziertem und Hanf modifiziert mit **100**, bei verschiedenen Konzentrationen.

Bestätigt werden konnte dies durch anschließende Tests, bei denen ein Entzünden der Probe mit einer offenen Flamme fehlschlug. Es kam zum sofortigen Verlöschen des Brandes, nachdem die Flamme von der Probe entfernt worden war. Damit war **99** als FSM

gut geeignet. Mit **100** wurden wie bei **99** dieselben Veränderungen in der TGA erreicht, jedoch waren diese um ein Vielfaches geringer ausgeprägt als bei **99** (Abb. 134). So wurde die Pyrolysetemperatur von 360 °C auf nur 330 °C gesenkt, und die Intensität dieser Stufe konnte nur um 16% auf 67% reduziert werden. Im letzten Schritt wurden die Temperaturen nur geringfügig zu höheren Werten verschoben (461 °C auf etwa 464 °C). Die Intensität dieser Stufe wurde im gleichen Umfang positiv beeinflusst wie bei **99**. Hier konnten wie bei der vorherigen Verbindung 23% entfernt werden (Tab. 23). Die Menge an Rückstand wurde, wie in Abb. 134 und Tab. 24 (**100**) zu erkennen ist, nicht erhöht, sondern teilweise sogar noch verringert. Auch dieser phosphorhaltige Stoff **100** zeigte ein ähnliches Verhalten wie literaturbekannte phosphorhaltige FSM. <sup>[44,46,128,129,136,137,140–142]</sup> Aufgrund dieses Verhaltens könnte die Verbindung **100** zwar als FSM geeignet sein, bei Flammversuchen zeigte sich jedoch kaum ein Einfluss, sodass davon auszugehen ist, dass die angebundenen Stoffmengen nicht ausreichen.

**Tab. 24:** Rückstand von unmodifiziertem und mit **99**, **100** und **140** modifiziertem Hanf.

Verbindung	Rückstand [%]		
	7.0 mmol/g	3.5 mmol/g	1.0 mmol/g
<b>Hanf unmod.</b>	5.9	–	–
<b>Hanf + 99</b>	15.7 – 18.0	14.2 – 24.8	11.4 – 19.0
<b>Hanf + 100</b>	5.5 – 6.5	5.0 – 6.2	1.5 – 7.2
<b>Hanf + 140</b>	13.0 – 17.8	16.0 – 18.2	6.7 – 17.7

Dieser Effekt wurde bereits erwartet, da EINSELE für Phosphinoxide wie **100** bei cellulosehaltigen Materialien eine deutlich schlechtere flammenhemmende Wirkung prognostiziert hatte. <sup>[54]</sup>

Daneben wurde zur Modifizierung T3P<sup>®</sup> (**140**) eingesetzt. Der Einfluss auf das thermische Abbauverhalten ist in Abb. 135 und Tab. 23 dargestellt. Die Veränderungen sind vergleichbar denen, die in der Literatur für ein gutes Flammenschutzmittel beschrieben wurden. <sup>[44,46,128,129,136,137,140,141]</sup> Auffällig sind auch hier die starken, für ein phosphorhaltiges Reagenz typischen Veränderungen der Pyrolyseschritte bei 360 °C und bei 460 °C (Tab. 23). So wurde die Abbaustufe im günstigsten Fall von 360 °C auf nur noch 247 °C reduziert (Tab. 23). Die Intensität dieser Stufe konnte von 83% bei dem unmodifizierten Material auf 41% bei dem modifizierten verringert werden. Für den dritten

Abbauschritt bei 460 °C konnte die Temperatur von 460 auf 472 °C erhöht und die abgebaute Menge von 8 auf 42% vergrößert werden (Tab. 23).

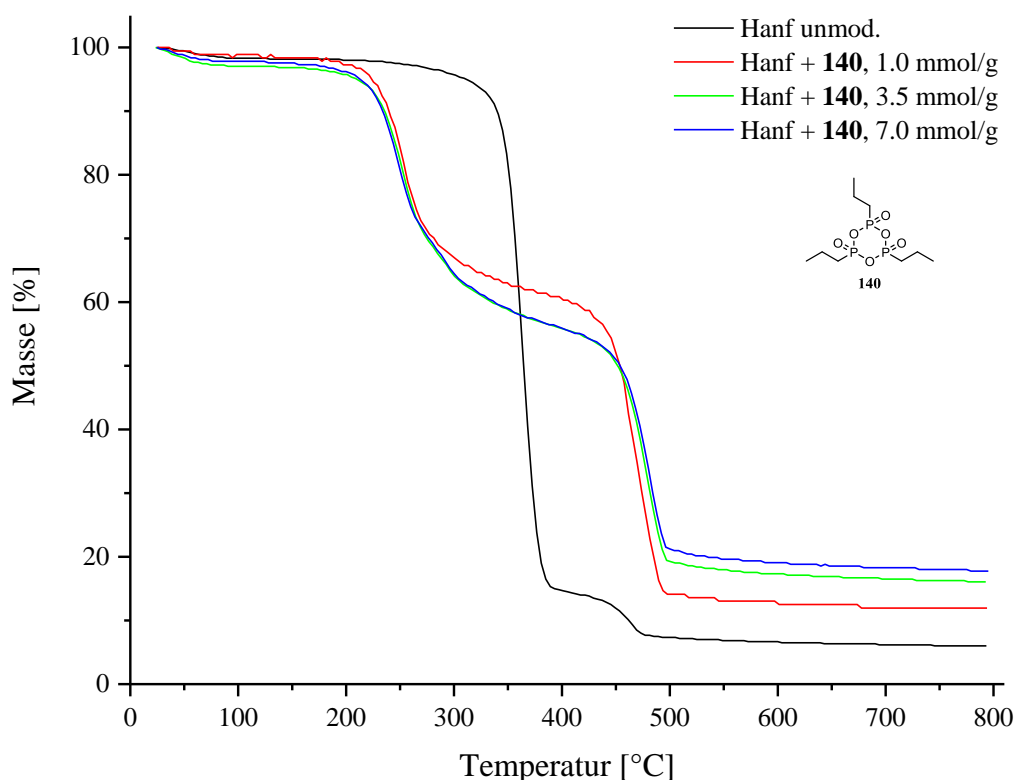


Abb. 135: TGA von unmodifiziertem und mit **140** modifiziertem Hanf, bei verschiedenen Konzentrationen.

Im Vergleich dazu konnte die Intensität der dritten Abbaustufe durch **99** auf nur 25% vergrößert, jedoch mit **99** die Temperatur auf 481 °C stärker erhöht werden als mit **140**. Die Menge des gebildeten Rückstands wurde durch **140** deutlich von 6% auf bis zu 18% vergrößert (Tab. 24). Somit erfüllte **140** alle Voraussetzungen, um einen Flammenschutz zu gewährleisten. Ebenfalls lag der Phosphorgehalt der Probe bereits bei der geringsten Konzentration von 1.0 mmol/g mit 2.0% deutlich über dem Richtwert von EINSELE (Tab. 22).<sup>[54]</sup> Im besten Fall konnten sogar mehr als 3.5% Phosphoranteil erreicht werden. Somit ist davon auszugehen, dass **140** bei Hanf exzellente flammenhemmende Eigenschaften aufweist. Dies konnte durch nachfolgende Tests mit offener Flamme bestätigt werden, da es zu einem sofortigen Verlöschen der Flammen kam, nachdem diese entfernt worden war. Zusätzlich wurde dies noch von der BAM mit Prüfungen im Brennkasten nach DIN 4102-1 bestätigt. Auch hier zeigte sich das zuvor beobachtete ausgezeichnete Verhalten der Probe. Somit ist T3P<sup>®</sup> ein hervorragendes FSM wobei zu beachten ist, dass die COOC-Bindung stabiler ist als die COP=O-Bindungen.

Bei den borhaltigen Verbindungen **101** – **103** und **134** wurde ausgehend von den bekannten borhaltigen FSM erwartet, dass diese die Bildung des Rückstands deutlich begünstigen.<sup>[44]</sup> Ebenso wird mit den in der Literatur genutzten Boraten, der Borsäure und deren Estern der Massenverlust des dritten und letzten Abbauschritts bei 460 °C vergrößert und zu höheren Temperaturen verschoben.<sup>[44,134,136,141]</sup> Durch die vergrößerte Menge an Rückstand und den intensiveren Massenverlust der dritten Stufe bei ca. 460 °C wurde auch der Massenverlust des zweiten Pyrolyseschritts bei ca. 360 °C verringert (Tab. 25). Neben diesen Veränderungen kam es zusätzlich in einigen Fällen, vergleichbar zur Borsäure vor, dass die Temperatur der Pyrolysestufe bei 360 °C geringfügig zu geringeren Temperaturen verschoben wurde.<sup>[134,136,141]</sup> Der mit **101** modifizierte Hanf wies das zuvor beschriebene, für borhaltige FSM typische Verhalten in der TGA auf (Abb. 136 und Tab. 25). Es ist zu erkennen, dass **101** die Temperatur der Pyrolyse von 360 auf 335 °C etwas verringert. Neben dieser Beeinflussung wurde auch erwartungsgemäß der Schritt bei 460 °C zu höheren Temperaturen verschoben. Erreicht wurden in dieser Stufe 475 °C, und der Massenverlust konnte auch deutlich von 8 auf 20% vergrößert werden (Tab. 25).

**Tab. 25:** Temperaturen der 2. und 3. Abbaustufen der TGA von Hanf und mit **101**, **102**, **103** und **134** modifiziertem Hanf. Die Werte in Klammern geben den jeweiligen Massenverlust der Stufe in [%] an.

Verbin- dung	Temp. [°C] 2. Schritt	Temp. [°C] 3. Schritt	Temp. [°C] 2. Schritt	Temp. [°C] 3. Schritt	Temp. [°C] 2. Schritt	Temp. [°C] 3. Schritt
	7.0 mmol/g		3.5 mmol/g		1.0 mmol/g	
<b>Hanf unmod.</b>	362.6 (83.8)	460.8 (8.5)	–	–	–	–
<b>Hanf + 101</b>	333.2–336.3 (67.8–70.8)	473.9–475.9 (19.6–20.6)	337.3–340.3 (68.6–70.0)	473.4–475.9 (21.5–21.6)	344.4–345.9 (70.4–73.0)	472.9–475.4 (17.8–20.6)
<b>Hanf + 102</b>	317.0–335.2 (68.6–72.2)	483.0–483.0 (12.4–13.3)	328.2–340.3 (68.2–68.7)	480.5–481.0 (20.9–22.6)	347.9–349.9 (68.9–72.6)	480.0–480.5 (18.4–23.7)
<b>Hanf + 103</b>	332.3–335.7 (68.1–71.0)	481.5–483.0 (14.4–16.8)	335.2–339.3 (68.1–71.8)	481.0–482.0 (14.9–20.4)	342.8–349.4 (71.8–75.7)	475.5–479.5 (12.4–16.9)
<b>Hanf + 134</b>	337.3–337.8 (62.6–63.4)	472.4–474.4 (27.7–28.4)	342.8–344.4 (62.5–64.3)	473.4–474.9 (27.0–29.0)	343.8 (64.5)	472.4 (27.6)

Der Rückstand wurde jedoch erwartungsgemäß nicht verändert (Tab. 26). Aufgrund der unveränderten Menge des Rückstands (Tab. 26), dem mit maximal 0.04% sehr geringen Borgehalt und der daraus resultierenden nur schwachen Beeinflussung der Abbaustufen ist

davon auszugehen, dass ein Flammschutz nahezu nicht vorhanden ist. Dies wurde durch anschließende Flammtests bestätigt. Da jedoch die charakteristischen Veränderungen durch ein borhaltiges Flammschutzmittel zu erkennen waren,<sup>[134,136,141]</sup> ist wiederum davon auszugehen, dass eine größere Menge des Anbindungsreagenzes oder mehr als ein Boratom im Molekül zu dem gewünschten Effekt führen würden.

Tab. 26: Rückstand von unmodifiziertem Hanf und Hanf modifiziert mit **101**, **102**, **103** und **134**.

Verbindung	Rückstand [%]		
	7.0 mmol/g	3.5 mmol/g	1.0 mmol/g
Hanf unmod.	5.9	–	–
Hanf + <b>101</b>	6.0 – 6.4	3.7 – 6.3	4.6 – 5.7
Hanf + <b>102</b>	7.8 – 9.4	5.0 – 6.2	4.2 – 4.6
Hanf + <b>103</b>	10.7 – 13.7	8.0 – 9.9	7.4 – 10.5
Hanf + <b>134</b>	5.3 – 5.6	4.6 – 5.1	3.3

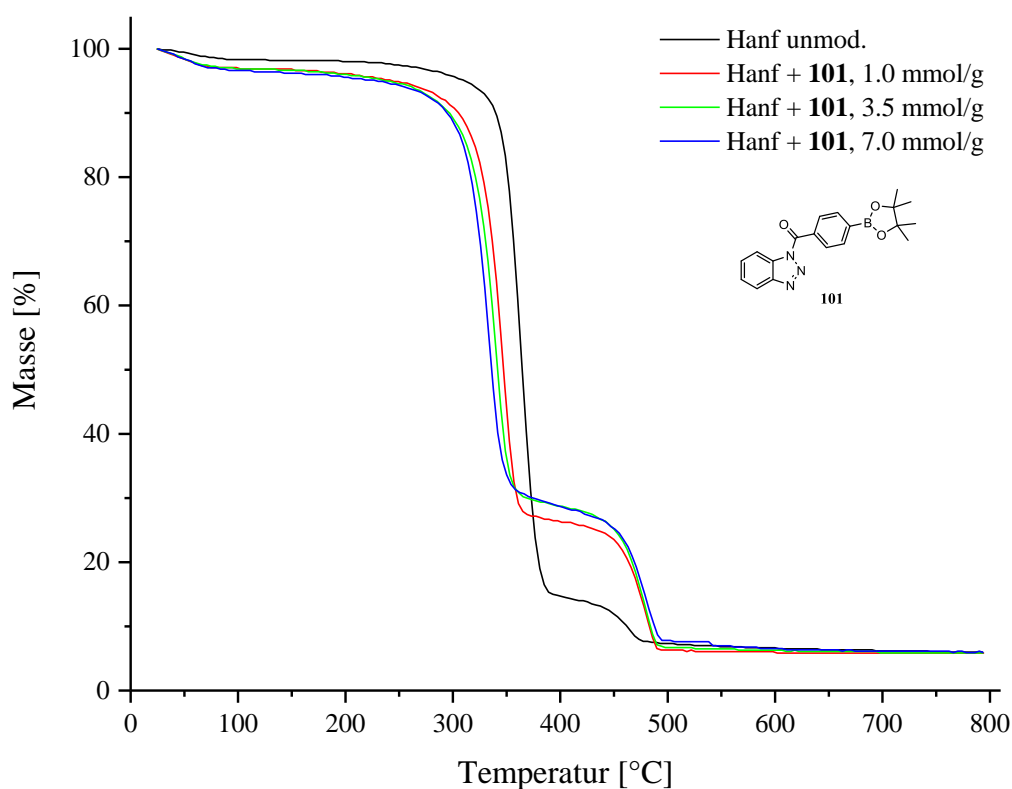


Abb. 136: TGA von unmodifiziertem und mit **101** modifiziertem Hanf, bei verschiedenen Konzentrationen.

Aus diesem Grund wurde die Verbindung **102** synthetisiert und sowohl an Hanf als auch an Holz angebunden. Der Borgehalt konnte bei dem modifizierten Hanf von 0.04% (**101**)

auf maximal 0.28% (**102**) deutlich gesteigert werden. Somit sollte der Einfluss in der TGA auch deutlicher erkennbar werden.

Die thermogravimetrischen Analysen (Abb. 137, Tab. 25 und Tab. 26) zeigen, dass der Einfluss des Borgehalts deutlich größer ist als bei der vorhergehenden Verbindung **101** (Abb. 136). Im Fall von Hanf konnten mit **102** die Pyrolysetemperatur von 360 auf 317 °C und auch der Massenverlust dieser Stufe von 83 auf 72% gesenkt werden (Tab. 25). Die Veränderung der dritten Zersetzungsstufe bei 460 °C entsprach den Erwartungen. So wurde die Temperatur von 460 auf 483 °C und der Massenverlust von 8 auf 13% erhöht (Tab. 25). Gleiches gilt auch für den Rückstand, der von 6 auf 9% angehoben wurde (Tab. 26). Auffällig ist bei dieser Verbindung, dass hier ein deutlicher Einfluss der Konzentration zu erkennen ist.

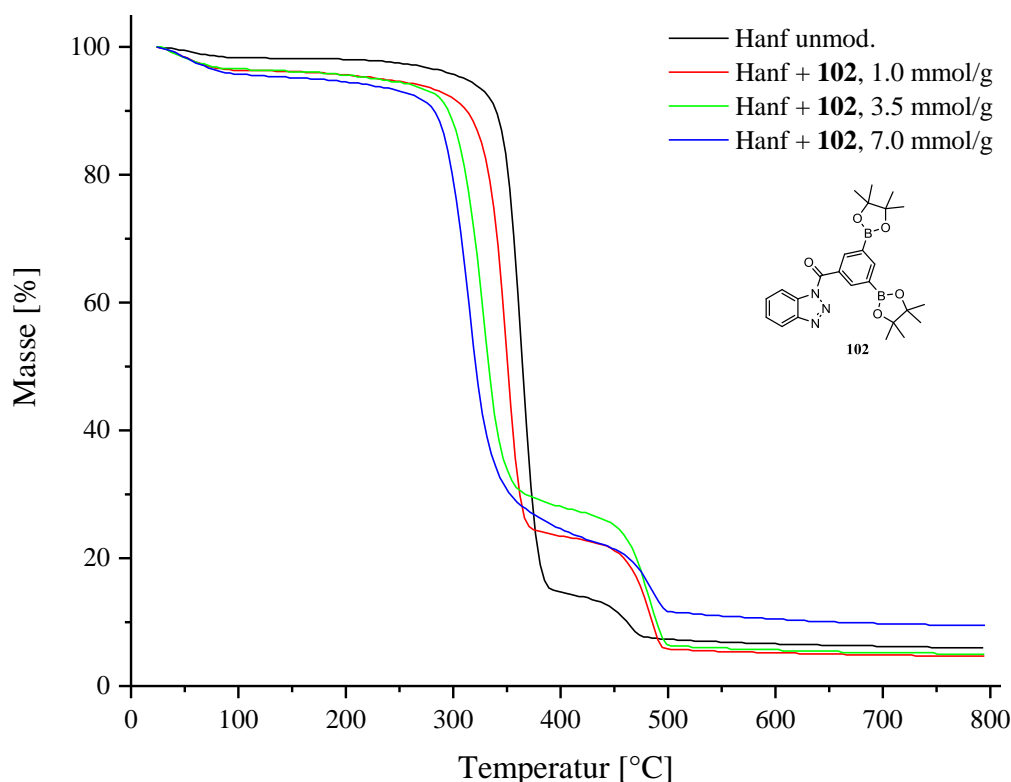


Abb. 137: TGA von unmodifiziertem und mit **102** modifiziertem Hanf, bei verschiedenen Konzentrationen.

Die Unterschiede der vorherigen Verbindungen **101** waren zwischen 7.0 mmol/g und 1.0 mmol/g teilweise kaum oder nicht vorhanden. Dementgegen konnte bei **102** (Abb. 137) eine deutliche Abhängigkeit zwischen der Konzentration und der Verschiebung der Temperaturen der Abbaustufen beobachtet werden. Mit **102** konnte dasselbe Verhalten,





Rückstands stark von der Konzentration abhängig ist. Die Temperaturen der einzelnen Schritte wurden davon nicht beeinflusst. Die durch **101** und **102** in der TGA hervorgerufenen Veränderungen sind ähnlich und weisen einen recht hohen Boranteil von 0.11% auf. Der Flammenschutz von **103** konnte, wie zuvor schon bei **101** und **102**, mittels offener Flamme nur teilweise bestätigt werden, da es zu einem vollständigen Verkohlen, aber keinem Verbrennen der Probe kam. Aufgrund der zu **101** und **102** vergleichbaren Ergebnisse hinsichtlich des Flammenschutzes hat die Nitrogruppe von **103** an dieser Stelle keinen Einfluss auf die flammenhemmende Wirkung der Verbindung.

Durch den Einsatz von **134** konnten, wie schon zuvor bei **101**, vergleichbare Ergebnisse durch die Modifizierung erzielt werden. Der Boranteil betrug ebenfalls maximal 0.05% (Tab. 22). Daraus resultierten ähnliche Veränderungen in der TGA (Abb. 136 und Abb. 139).

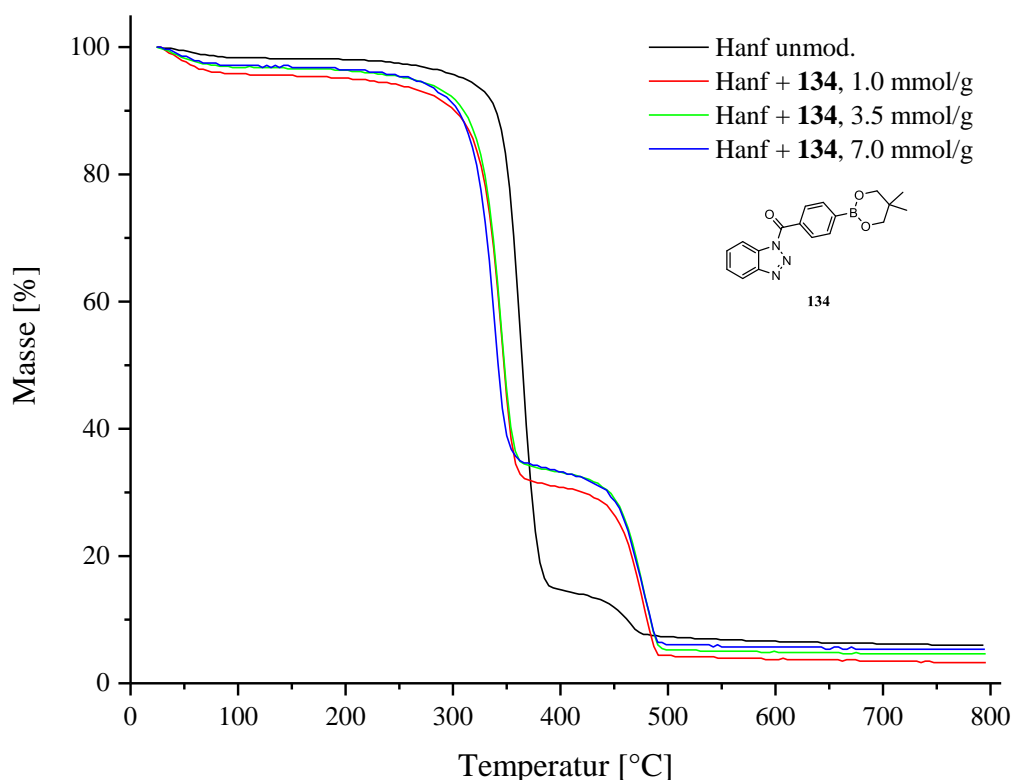


Abb. 139: TGA von unmodifiziertem Hanf und Hanf modifiziert mit **134**, bei verschiedenen Konzentrationen.

Bei der Modifizierung mit **134** konnte die Temperatur der Pyrolyse von 360 auf 336 °C und die Intensität der Abbaustufe von 83 auf 63% verringert werden (Tab. 25). Der dritte Abbauschritt bei 460 °C konnte auf 472 °C gesteigert werden. Gleichzeitig wurde auch

noch der Massenverlust dieses Schritts um 20 auf 28% gesteigert. Der Rückstand blieb mit 5% nahezu unverändert (Tab. 25 und Tab. 26). Wie auch bei **101** konnte kein sichtbarer flammenhemmender Effekt beobachtet werden. Jedoch war es möglich, bei **101** und **134** zu zeigen, dass die Verbindungen sich wie borhaltige FSM verhalten und bei einer deutlich größeren angebundenen Stoffmenge eine gute flammenhemmende Wirkung zu erwarten wäre. Zusätzlich zu diesen Ergebnissen konnte bestätigt werden, dass die Art des Boronsäureesters einen kaum messbaren Einfluss auf die flammenhemmende Wirkung hat.

Für Hanf sind die Phosphorverbindungen gut geeignet, um die Fasern vor dem Verbrennen zu schützen. Als besonders gut geeignet erwiesen sich dabei **99** und **140**, da es dabei zu den signifikantesten Veränderungen in der TGA kam. Auch hier erloschen die Flammen nach dem Entfernen der ursprünglichen Zündflamme sofort, wodurch ein weiteres Abbrennen effektiv verhindert werden konnte. Diese Verbindungen **99** und **140** haben somit das größte Potential, als FSM für Hanf eingesetzt zu werden.

#### 4.1.2 TGA von Holz modifiziert mit Bor- und Phosphorverbindungen

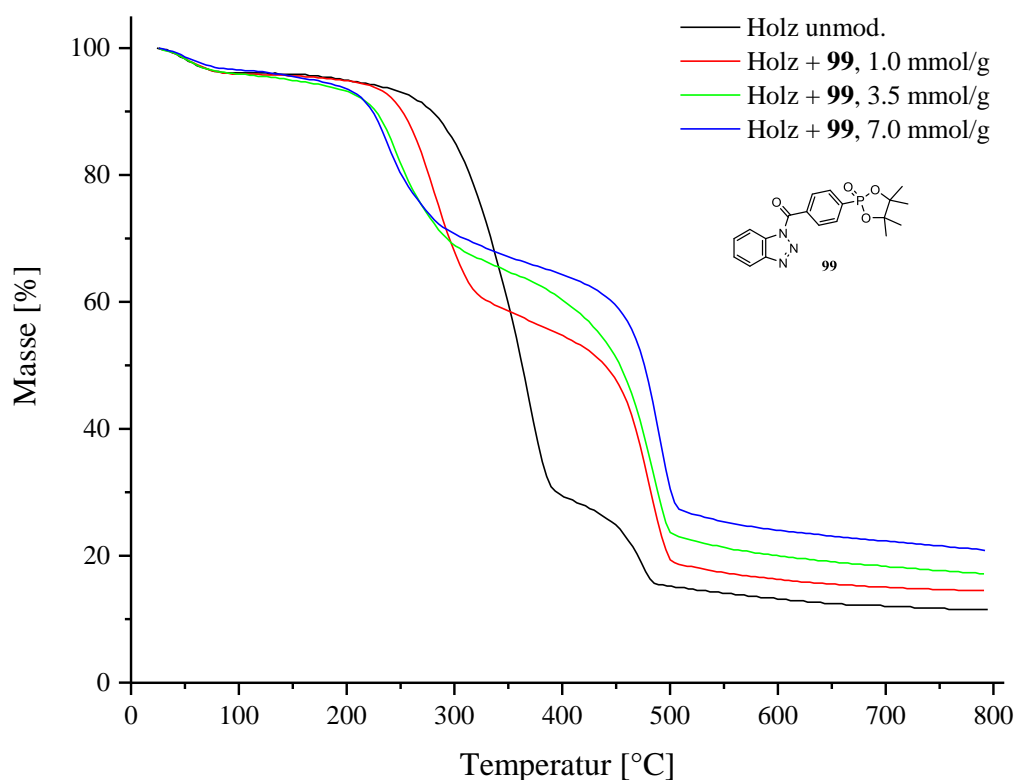
Wie in den vorhergehenden Kapiteln 3.4.1 und 3.4.2 schon gezeigt, lässt sich Kiefern-Splintholz fast immer um ein Vielfaches besser modifizieren als Hanf. Dies ist auch an den angebundenen Bor- und Phosphoranteilen der Probe zu erkennen, da sich diese signifikant voneinander unterscheiden (Tab. 27). Aus den Werten der Tab. 27 geht hervor, dass bei einer Konzentration von 7.0 mmol/g im Falle der Verbindungen **99**, **100** und **140** ein Phosphoranteil von 1.60% und mehr erreicht wurde. Dies entspricht der nach EINSELE minimal erforderlichen Phosphormenge für einen optimalen Flammschutz.<sup>[54]</sup> Bei **140** konnte bei allen drei Konzentrationen die notwendige Anbindungsmenge erreicht werden, sodass auch für das modifizierte Holz, wie zuvor schon bei Hanf, ein sehr guter Flammschutz zu erwarten ist. Dies gilt auch für **99** und **100** bei 7 mmol/g (Tab. 27). Bei den meisten eingesetzten Borverbindungen kann mit Holz ein deutlich größerer Borgehalt erreicht werden.

**Tab. 27:** Erreichte Phosphor und Boranteile des modifizierten Holzes bei 120 °C in 24 h.

Genutzte Verbindung	Anteil [%]	Element	Anteil [%]	Element	Anteil [%]	Element
	7.0 mmol/g		3.5 mmol/g		1.0 mmol/g	
<b>99</b>	2.01 – 2.33	P	1.13 – 1.44	P	0.30 – 0.48	P
<b>100</b>	1.58 – 2.46	P	1.29 – 1.36	P	0.06 – 0.82	P
<b>101</b>	0.17 – 0.26	B	0.07 – 0.16	B	–	B
<b>102</b>	0.00 – 0.07	B	0.00 – 0.01	B	–	B
<b>103</b>	0.23 – 0.31	B	0.04 – 0.13	B	–	B
<b>134</b>	0.22 – 0.32	B	0.10 – 0.16	B	0.02 – 0.04	B
<b>140</b>	4.60 – 5.76	P	3.06 – 4.46	P	1.49 – 3.47	P

Demgegenüber wird mit **102** bei Holz ein deutlich geringerer Wert als bei Hanf erreicht (Tab. 27). Somit ist davon auszugehen, dass das mit **102** modifizierte Holz allenfalls einen geringfügigen, eventuell auch keinen flammenhemmenden Effekt aufweist.

Die thermogravimetrischen Analysen von dem mit **99** modifizierten Holz wiesen, wie bereits bei Hanf, das typische Verhalten eines FSM auf.

**Abb. 140:** TGA von unmodifiziertem und mit **99** modifiziertem Holz, bei verschiedenen Konzentrationen.

Aus der Abb. **140** und der Tab. **28** geht hervor, dass die Temperatur des zweiten Abbauschriffs bei 346 °C wieder deutlich zu niedrigeren Temperaturen von maximal 248 °C verschoben ist. Die Intensität dieses Schritts wird wiederum deutlich, von hier 67 auf 29%, verringert. Der dritte Abbauschrift ist als Folge in der Intensität von 17% auf maximal 46% gesteigert worden. Daneben kann die Temperatur von diesem dritten Schritt, wie es typisch für phosphorhaltige FSM ist, von 469 auf 488 °C angehoben werden.

**Tab. 28:** Temperaturen der 2. und 3. Abbaustufe der TGA von Holz und mit **99**, **100** und **140** modifiziertem Holz. Die Werte in Klammern geben den jeweiligen Massenverlust der Stufe in [%] an.

Verbindung	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
	2. Schritt	3. Schritt	2. Schritt	3. Schritt	2. Schritt	3. Schritt
	7.0 mmol/g		3.5 mmol/g		1.0 mmol/g	
<b>Holz unmod.</b>	345.9 (67.3)	469.4 (17.1)	–	–	–	–
<b>Holz + 99</b>	248.2–251.7 (28.5–31.3)	482.0–487.6 (41.6–46.4)	253.8–259.3 (30.3–33.6)	473.4–487.1 (39.4–47.6)	280.7–283.6 (35.7–38.9)	474.4–476.4 (42.3–46.6)
<b>Holz + 100</b>	322.6–328.6 (47.6–51.3)	472.9–474.4 (32.1–35.4)	327.7–333.2 (44.2–47.8)	470.9–477.5 (36.7–39.2)	334.7–335.2 (44.2–51.2)	459.4–471.9 (34.6–39.2)
<b>Holz + 140</b>	248.7–261.9 (34.7–35.8)	485.1–488.6 (39.6–42.7)	262.4–265.9 (34.1–38.1)	485.6–488.1 (37.8–41.1)	257.3–312.5 (31.2–41.3)	472.4–485.6 (40.1–44.7)

Zusätzlich ist durch den Einsatz von **99** die Menge des gebildeten Rückstands deutlich vergrößert worden. Dieser wird von 11.4% auf maximal 21.5% gesteigert (Tab. 29). Entgegen dem mit **99** modifizierten Hanf kann bei dem entsprechend behandelten Holz eine deutliche Abhängigkeit der Veränderungen in der TGA von der Eduktkonzentration beobachtet werden.

**Tab. 29:** Rückstand von unmodifiziertem und mit **99**, **100** und **140** modifiziertem Holz.

Verbindung	Rückstand [%]		
	7.0 mmol/g	3.5 mmol/g	1.0 mmol/g
<b>Holz unmod.</b>	11.4	–	–
<b>Holz + 99</b>	19.9 – 21.5	17.1 – 20.9	14.0 – 14.4
<b>Holz + 100</b>	12.2 – 13.6	11.3 – 12.4	8.7 – 9.9
<b>Holz + 140</b>	19.9 – 20.7	18.2 – 20.0	10.8 – 20.0

Die Veränderungen zeigen, dass sich **99** so wie aus der Literatur bekannt verhält.<sup>[55,128,129,134,136,140,141]</sup> Anhand der in der TGA erreichten Veränderungen und dem mit maximal 2.30% hohen Phosphoranteil, ist davon auszugehen, dass auch Holz mit dieser Verbindung effektiv und nachhaltig geschützt werden kann. Bestätigt wurden die flammenhemmenden Eigenschaften durch Ergebnisse der dieser Arbeit vorangegangenen Masterarbeit und durch weitere Tests mit offener Flamme, bei denen es zu einem sofortigen Verlöschen nach deren Entfernen kam.<sup>[84]</sup> Mit diesen Ergebnissen kann **99** als ein gutes Flammenschutzmittel für lignocellulosische Materialien wie Hanf und Holz angesehen werden.

Bei dem mit **100** modifizierten Holz können, wie zuvor schon bei Hanf, nur geringe Veränderungen beobachtet werden (Abb. 141). Diese sind besonders im dritten Abbauschritt und bei dem Rückstand zu erkennen. So wird die Temperatur des zweiten Schritts nur geringfügig von 346 auf 322 °C verschoben (Tab. 28). Der Massenverlust dieser Stufe wird, wie erwartet, von 67% auf maximal 44% reduziert. Gleichermäßen wird die Temperatur des dritten Schritts von 469 auf 477 °C angehoben.

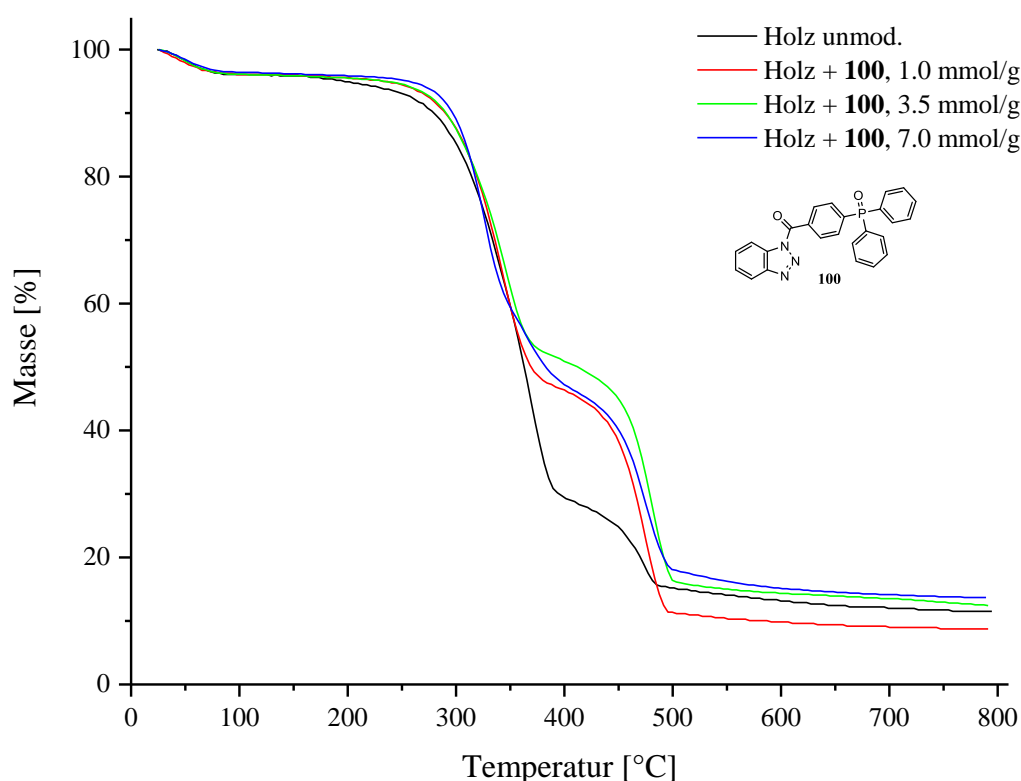


Abb. 141: TGA von unmodifiziertem und mit **100** modifiziertem Holz bei verschiedenen Konzentrationen.

Der Massenverlust steigt von 17 auf 39%. Eine Konzentrationsabhängigkeit der Veränderungen kann mit **100** nur bei dem Rückstand und dem letzten Abbauschritt beobachtet werden (Abb. 141 und Tab. 29). Entgegen den Erwartungen wird der Anteil des Rückstands mit **100** nur geringfügig verändert. Dieser stieg auf maximal 13.6% oder wurde sogar in einigen unerklärlichen Fällen von 11.4 auf 8.7% reduziert (Tab. 29). Trotz der charakteristischen Veränderungen,<sup>[55,128,129,134,136,140,141]</sup> die bei **100** geringer ausgeprägt sind, in Kombination mit einem maximal erreichbaren Phosphoranteil von 2.5%, kann von einer eingeschränkten flammenhemmenden Wirkung ausgegangen werden.<sup>[54]</sup> Das konnte durch einen Test mit offener Flamme bestätigt werden, bei dem die Probe zwar brannte, aber nur verkohlte und nicht vollständig zersetzt wurde. Es kam durch die Modifizierung nicht zur Aschebildung. Die besten flammenhemmenden Eigenschaften weist auch diesmal die Verbindung **140** auf.

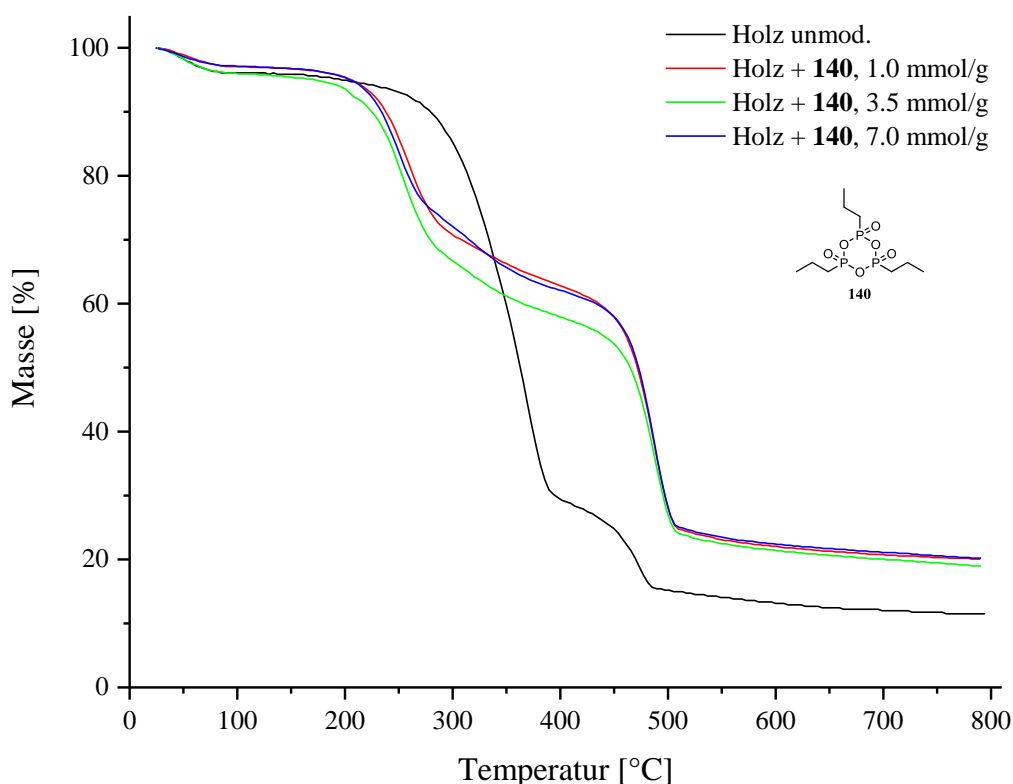


Abb. 142: TGA von unmodifiziertem und mit **140** modifiziertem Holz, bei verschiedenen Konzentrationen.

Wie zuvor schon bei Hanf kann auch bei Holz eine signifikante Veränderung der TGA bei der Lage der Abbauschritte und den dazugehörigen Massenverlusten beobachtet werden (Abb. 142, Tab. 28 und Tab. 29). Mit Verbindung **140** kann bei Holz die Temperatur des zweiten Schritts von 346 auf 249 °C und der Massenverlust dieses Schritts von 67 auf 35%

gesenkt werden (Tab. 28). Bei dem dritten Abbauschnitt stieg die Temperatur von 467 auf 489 °C und der Massenverlust von 17 auf 45% (Tab. 28). Dieses Ergebnis und die Zunahme des Rückstands von 11 auf 21% sind wiederum charakteristische Veränderungen, die nur durch ein gutes phosphorhaltiges FSM hervorgerufen werden können.<sup>[46,128,129,134,136,140,141]</sup> Aufgrund dieser Ergebnisse ist davon auszugehen, dass diese Verbindung ein gutes Flammenschutzmittel ist. Einfache Prüfungen der Brennbarkeit, bei denen die Probe 15 s lang einer ca. 10 cm großen und leuchtenden Brennerflamme ausgesetzt wurde zeigten, dass nach dem Entfernen der Flamme das unmodifizierte Holz (Abb. 143, links) ca. 1.5 min weiter brannte.



**Abb. 143:** Unmodifiziertes Holz (links) und mit T3P® (**140**) modifiziertes Holz(rechts), nach einem Brandtest mit einer Brennerflamme.

Weiterhin ist in dieser Abb. 143 zu erkennen, dass sich bei dem unmodifizierten Holz weiß-graue Asche bildete. Bei dem mit **140** modifizierten Holz kam es zu einem sofortigen Verlöschen der Flammen nach 15 s, eine Aschebildung war nicht zu beobachten (Abb. 143, rechts). Dies bestätigt, dass **140** ein sehr gutes FSM ist. Bei der Untersuchung des mit den Borverbindungen **101** – **103** und **134** modifizierten Kiefern-Splintholzes ergaben sich sehr vergleichbare Ergebnisse zu Hanf. Bei allen Proben erfolgte, wie für borhaltige FSM aus der Literatur erwartet, die charakteristische Beeinflussung der TGA.<sup>[44,55,134,136,141]</sup> So wird z. B. bei der Verbindung **101** der zweite Schritt von 346 auf 330 °C verschoben. Der Massenverlust bei diesem Abbau wird von 67 auf 47% gesenkt (Tab. 30, Abb. 144).



**Tab. 30:** Temperaturen der 2. und 3. Abbaustufe der TGA von Holz und mit **101**, **102**, **103** und **134** modifiziertem Holz. Die Werte in Klammern geben den jeweiligen Massenverlust der Stufe in [%] an.

Verbindung	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.	Temp.
	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]	[°C]
	2. Schritt	3. Schritt	2. Schritt	3. Schritt	2. Schritt	3. Schritt
	7.0 mmol/g		3.5 mmol/g		1.0 mmol/g	
<b>Holz unmod.</b>	345.9 (67.3)	469.4 (17.1)	–	–	–	–
<b>Holz + 101</b>	330.2–331.2 (46.8–47.9)	485.6–487.1 (33.9–35.0)	331.3–332.7 (47.5–49.9)	481.0–484.0 (33.5–37.3)	335.2–336.3 (47.9–51.8)	479.0–482.0 (32.2–33.9)
<b>Holz + 102</b>	311.5–323.1 (59.0–60.2)	489.6–489.6 (18.7–21.8)	328.1–329.7 (55.5–62.1)	482.5–486.1 (18.6–28.0)	331.7–334.2 (50.4–52.8)	476.9–478.0 (30.6–35.5)
<b>Holz + 103</b>	319.0–325.1 (53.6–55.3)	483.0–484.0 (21.0–23.1)	324.6–325.6 (53.0–57.1)	482.0–483.5 (19.5–26.1)	330.2–331.2 (55.6–58.1)	477.5–483.0 (24.9–30.0)
<b>Holz + 134</b>	320.1–324.1 (46.0–49.0)	463.8–481.0 (33.6–39.5)	323.6–326.1 (43.9–48.4)	475.4–480.5 (34.9–40.0)	325.6–327.1 (45.3–46.1)	473.9–474.9 (38.8–40.5)

Größere Unterschiede ergeben sich jedoch im dritten Zersetzungsschritt. Hier wird die Temperatur um fast 20 °C von 469 auf 487 °C erhöht. Der Massenverlust wird von 17 auf 37% gesteigert (Tab. 30). Der Rückstand wird entgegen den Erwartungen<sup>[44,134,136,141]</sup> kaum verändert (Tab. 31).

**Tab. 31:** Rückstand von unmodifiziertem und mit **101**, **102**, **103** und **134** modifiziertem Holz.

Verbindung	Rückstand [%]		
	7.0 mmol/g	3.5 mmol/g	1.0 mmol/g
<b>Holz unmod.</b>	11.4	-	-
<b>Holz + 101</b>	12.7 – 13.8	10.9 – 12.6	9.7 – 10.5
<b>Holz + 102</b>	13.7 – 15.8	12.2 – 14.3	9.8 – 10.7
<b>Holz + 103</b>	18.1 – 18.8	15.2 – 18.7	10.5 – 12.9
<b>Holz + 134</b>	7.0 – 13.3	11.4 – 12.5	10.7 – 11.2

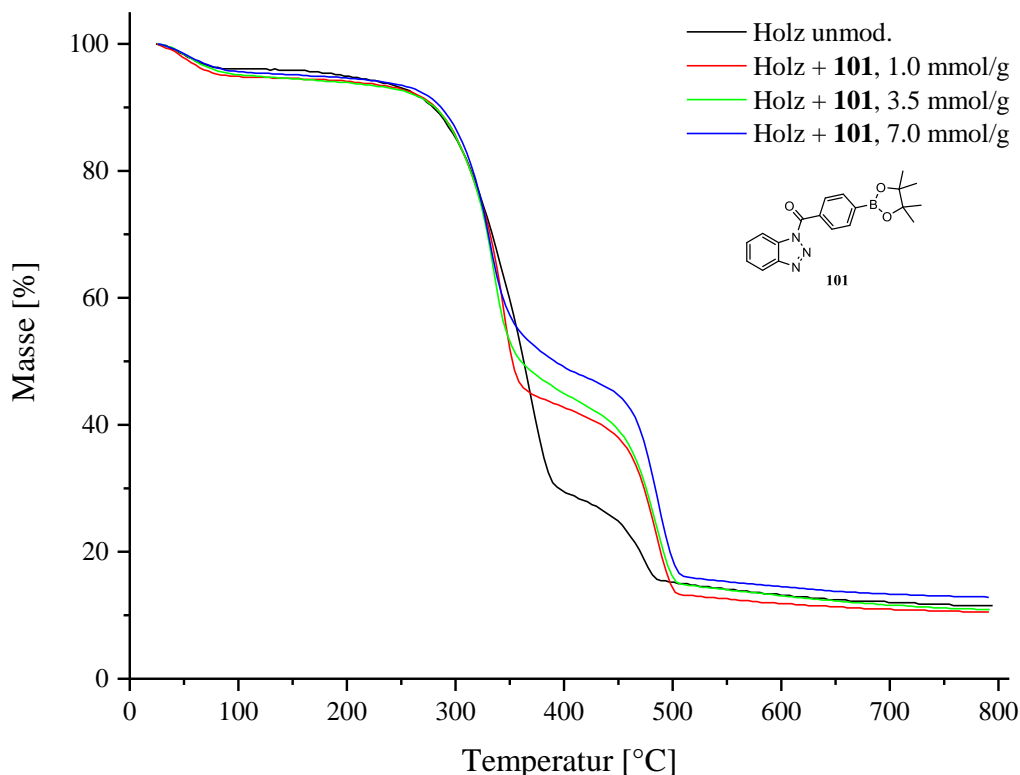
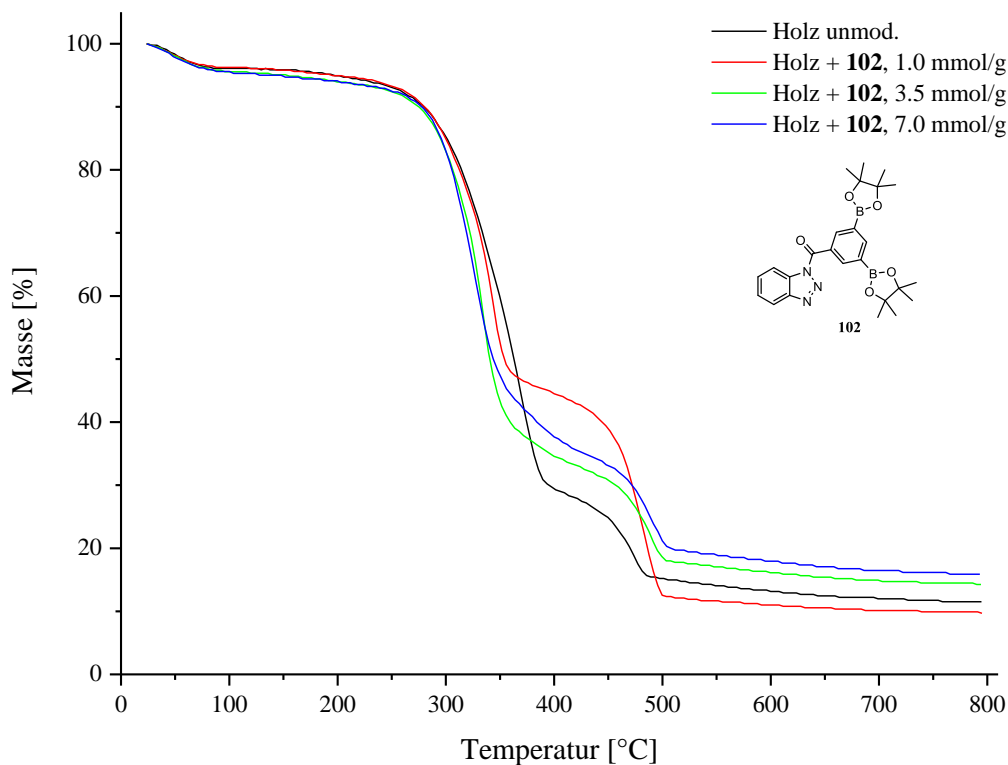


Abb. 144: TGA von unmodifiziertem und mit **101** modifiziertem Holz bei verschiedenen Konzentrationen.

Es konnte jedoch, wie zuvor schon bei Hanf, eine beginnende flammenhemmende Wirkung zwar beobachtet, aber nicht eindeutig bestätigt werden. Nach dem Kontakt mit einer Flamme verbrannte die Probe, doch anstatt der üblichen Asche wurde Kohle gebildet. Die eingesetzte Bormenge war anscheinend nicht hoch genug, um einen selbstverlöschenden Effekt zu erzeugen. Aus diesem Grund wurde nun Holz mit **102** funktionalisiert und untersucht. Dabei ergab sich ein sehr ähnliches Bild wie bei Hanf. Auch hier ist eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit der Veränderungen zu beobachten. In der Abb. 145 ist zu erkennen, dass mit steigender Konzentration des Edukts die Temperatur des dritten Schritts, dessen Massenverlust und der Rückstand immer größer werden (Abb. 145, Tab. 30 und 31). Für die Temperatur und den Massenverlust des zweiten Pyrolyseschritts zeigt sich ein entgegengesetztes Verhalten. Die Temperatur der zweiten Abbaustufe kann von 346 auf 312 °C und der Abbau von 67 auf 50% gesenkt werden. Der Massenverlust des dritten Schritts wird von 17% auf maximal 36% und die Temperatur von 469 auf 490 °C erhöht. Für den Rückstand kann ebenfalls ein Anstieg von 11% auf maximale 16% ermittelt werden. Somit verhält sich diese Verbindung so, wie es von einem borhaltigen FSM erwartet wird.



**Abb. 145:** TGA von unmodifiziertem und mit **102** modifiziertem Holz bei verschiedenen Konzentrationen.

Es kann der Charakter eines FSM bestätigt werden, jedoch war die angebundene Menge im Praxistest lediglich ausreichend, um eine leicht flammenhemmende Wirkung nachzuweisen. Nur die Aschebildung wurde verhindert. Die Probe verkohlte dabei vollständig. Wie bei Verbindung **102** konnte auch bei **103** eine Konzentrationsabhängigkeit für die Abbauschritte und den Rückstand beobachtet werden (Abb. 146, Tab. 30 und 31). Es war ein vergleichbares Abbauverhalten des mit **103** modifizierten Holzes zu erkennen. Der zweite Zersetzungsschritt wird im selben Umfang verringert. So wurden die Temperatur auf 319 °C und der Massenverlust auf 53% gesenkt. Gleichzeitig kann die Temperatur der dritten Stufe auf 484 °C und der Abbau auf 30% gesteigert werden (Tab. 30). Daneben wird die Menge des Rückstands auf 13% vergrößert (Abb. 146 und Tab. 31). Bei dieser Verbindung kann wieder das typische Abbauverhalten borhaltiger FSM nachgewiesen werden. Aufgrund der geringen angebundenen Stoffmenge ist der flammenhemmende Effekt zwar vorhanden, jedoch nicht stark ausgeprägt.

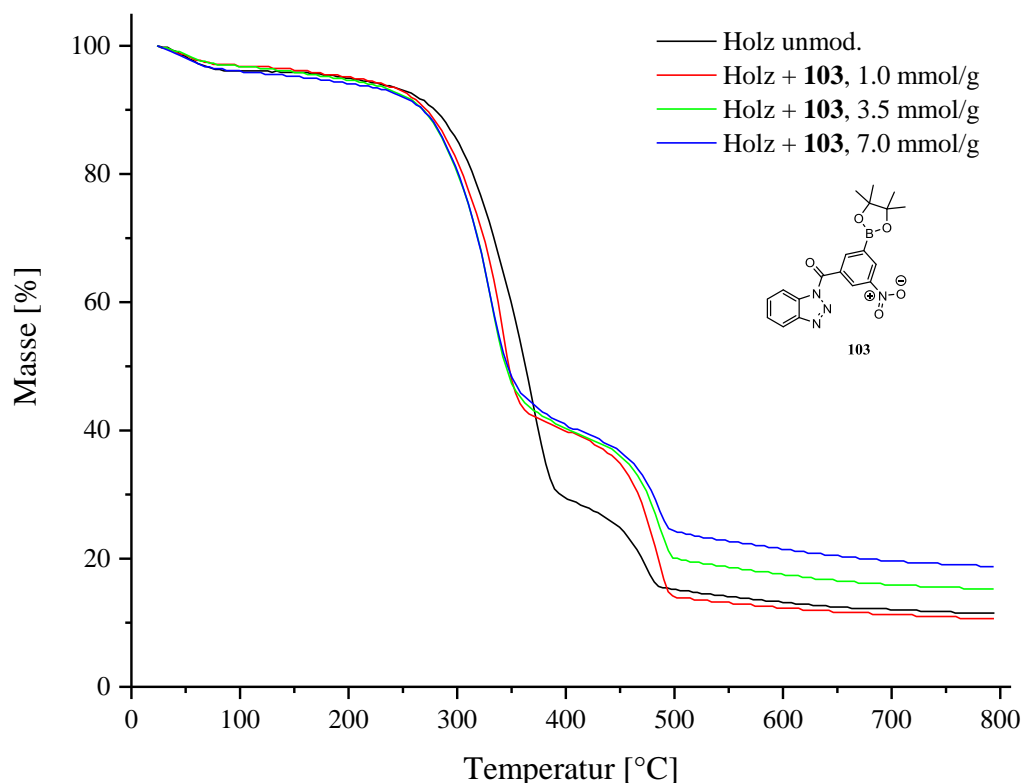


Abb. 146: TGA von unmodifiziertem und mit **103** modifiziertem Holz bei verschiedenen Konzentrationen.

Wie zuvor schon bei den anderen eingesetzten Borverbindungen konnte auch mit dieser Verbindung zwar ein Brennen der Probe nicht, jedoch zumindest eine vollständige Zersetzung verhindert werden. Es kam zur Verkohlung der Probe und nicht zur Aschebildung. Durch die Modifizierung mit **134** kann ein zu **101** sehr ähnliches Abbauverhalten beobachtet werden (Abb. 144 und Abb. 147). Die mit **134** erreichten Veränderungen weichen dabei oft nur wenige Grad Celsius bzw. Prozent voneinander ab. So wird mit **134** die Temperatur des zweiten Schritts auf 320 °C und der Massenverlust auf 44% reduziert (Tab. 30). Bei **101** werden 330 °C und 47% erreicht. Bei dem Vergleich des dritten Zersetzungsschritts ergibt sich ebenfalls ein vergleichbares Ergebnis. Bei der Modifizierung mit **134** wird die Temperatur auf 481 °C und die Intensität auf 41% gesteigert. Mit der Verbindung **101** werden 487 °C und 37% erreicht (Tab. 30). Bei der Betrachtung des Rückstands werden ebenfalls sehr ähnliche Resultate erzielt. So bleiben bei **134** 13% und bei **101** 14% zurück (Tab. 31). Diese deutlichen Übereinstimmungen der Ergebnisse von **101** und **134** können auf die vergleichbare Struktur beider Verbindungen zurückgeführt werden. Somit führen sehr ähnliche Verbindungen auch zu analogen Ergebnissen.

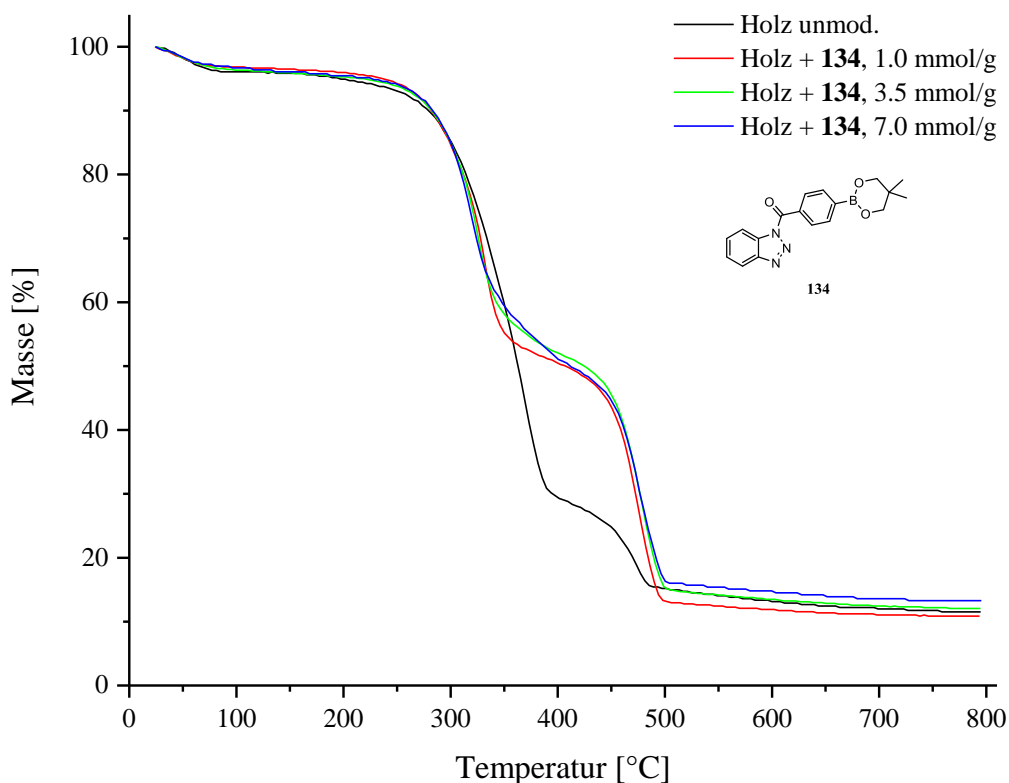


Abb. 147: TGA von unmodifiziertem und mit **134** modifiziertem Holz bei verschiedenen Konzentrationen.

Die flammenhemmende Wirkung von **134** ist gemäß Flammtest zu erkennen und vorhanden, jedoch aufgrund der geringen Stoffmenge der Borverbindung auf dem Material nicht sehr ausgeprägt. Es konnte, wie zuvor schon mit **101**, eine vollständige Zersetzung der Probe verhindert werden, sodass es nur zur Kohlebildung kam. Somit entsprach das beobachtete Verhalten von **134** dem von borhaltigen FSM.<sup>[44,134,136,141]</sup>

#### 4.1.3 TGA von Hanf und Holz nach Zweitmodifizierung mit **99** oder **140**

Im weiteren Verlauf wurde bereits mit **134** modifiziertes Material mit **99** oder **140** behandelt. Diese Versuche sollten zeigen, dass nacheinander mehrfach modifiziert werden kann und somit die neu entwickelten Flammenschutzmittel auf Bor- und Phosphorbasis miteinander kombiniert werden können. Die Untersuchungen zeigten, dass aufeinanderfolgende Modifizierungen möglich sind und in der gewählten Kombination auch erfolgreich waren.

**Tab. 32:** Temperaturen der 2. und 3. Abbaustufen der TGA von unmodifizierten, dann mit **134** und danach nochmals mit **140** modifiziertem Hanf und Holz. Die Werte in Klammern geben den Massenverlust der Stufe in [%] an.

Verbindung	Temp. [°C] 2. Schritt	Temp. [°C] 3. Schritt	Rückstand [%]
<b>Hanf unmod.</b>	362.6 (83.8)	460.8 (8.5)	5.9
<b>Hanf + 134</b>	337.3–337.8 (62.6–63.4)	472.4–474.4 (27.7–28.4)	5.3–5.6
<b>Hanf + 134 + 99</b>	274.0–277.0 (59.4–67.9)	476.4–483.5 (16.3–22.1)	10.4–14.1
<b>Hanf + 134 + 140</b>	306.9–317.5 (69.5–74.1)	483.5–484.0 (13.8–15.3)	5.8–12.0
<b>Holz unmod.</b>	345.9 (67.3)	469.4 (17.1)	11.4
<b>Holz + 134</b>	320.1–324.1 (46.0–49.0)	463.8–481.0 (33.6–39.5)	7.0–13.3
<b>Holz + 134 + 99</b>	269.4–294.8 (43.0–47.7)	488.1–492.1 (32.7–39.3)	17.9–18.8
<b>Holz + 134 + 140</b>	302.3–304.4 (53.7–54.1)	485.0–486.0 (18.4–20.4)	13.3–16.8

So zeigten anschließende TGAs bei den Kombinationen von **134 + 99** bzw. **134 + 140** deutlich andere Ergebnisse als bei der Einfachmodifizierung mit **134** (vgl. Tab. 25, Tab. 30 und 32). Die Veränderungen durch diese Modifizierungen mit **134** sind, wie schon bei den vorhergehenden Funktionalisierungen, gering. Es wird wiederum bei Hanf die Temperatur auf 337 °C und bei Holz auf 320 °C gesenkt (Tab. 32 und Abb. 148 und 149). Für den Massenverlust des 2. Schritts wird wieder eine Reduzierung erreicht. Bei Hanf kann dieser im zweiten Abbauschritt auf 62% und bei Holz auf 46% gesenkt werden. Entgegengesetztes wird, wie es für Bor-FSM charakteristisch ist, bei dem dritten Abbauschritt beobachtet.<sup>[44,136,141]</sup> Auffällig ist bei Hanf (Abb. 148 und Tab. 32), dass die Modifizierung mit den zuvor genannten Phosphorverbindungen **99** und **140** den zweiten Abbauschritt nur hinsichtlich der Lage und nicht in der Intensität des Massenverlusts verändert (Abb. 148).

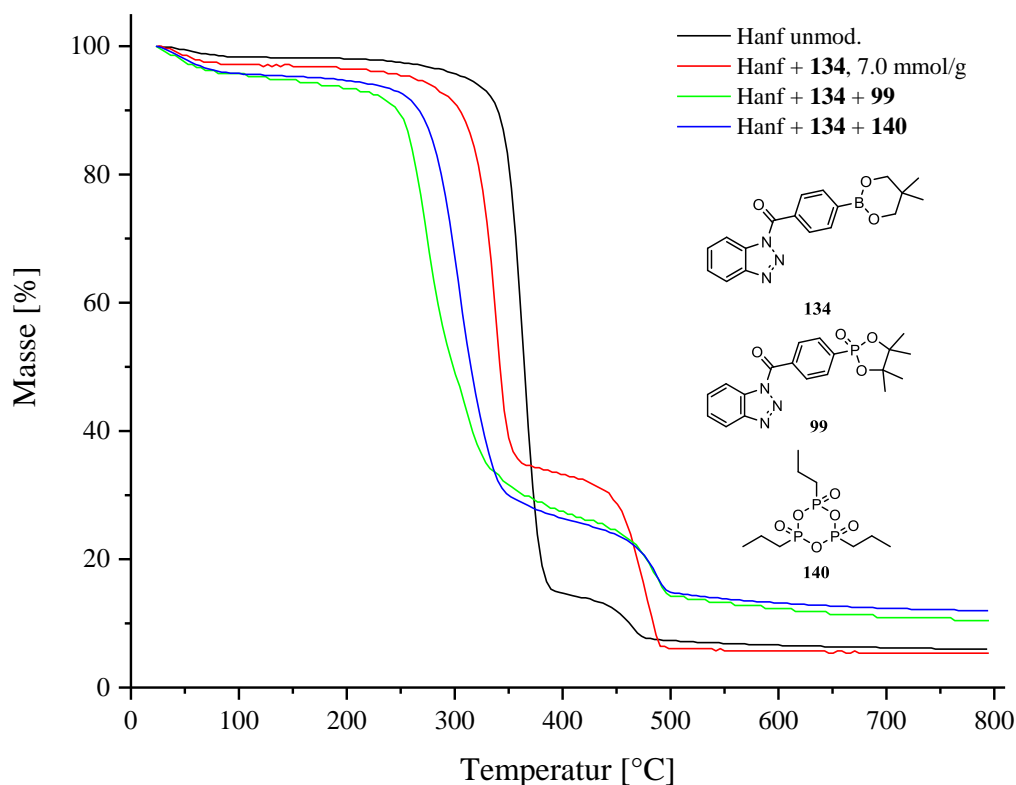


Abb. 148: TGA von unmodifiziertem und zuerst mit **134** und anschließend mit **99** oder **140** modifiziertem Hanf.

So wird durch die zusätzliche Modifizierung von Hanf mit **99** die Temperatur des zweiten Schritts auf minimale 274 °C und mit **140** immer noch auf 307 °C reduziert. Der Massenverlust wird sogar wieder leicht von 62 auf 69% angehoben. Durch diesen Anstieg und die weitere Vergrößerung des Rückstands, von etwa 5 auf 12% bis hin zu 14% (Tab. 32 und Abb. 148) wird der dritte Abbauschritt bei ca. 470 °C deutlich in der Intensität verringert und entspricht somit nicht dem Erwarteten. Bei Hanf konnte durch die Zweitmodifizierung mit Phosphorverbindungen keine weitere Verbesserung erreicht werden, sodass eine Kombination dieser Verbindungen bei dem Material Hanf nicht zu empfehlen ist. Ein vergleichbares Resultat wird bei Holz im Falle der Kombination von **134** und **140** beobachtet (Abb. 149, rot und blau). Bis auf die Temperatur und die Menge des Rückstands werden die Werte eher verschlechtert als verbessert. Somit ist diese Kombination bei Holz nicht zu empfehlen. Demgegenüber kann mit der Kombination aus **134** und **99** eine erneute Optimierung des Flammschutzes erreicht werden. Wie aus Tab. 32 und Abb. 149 hervorgeht, wird durch die Zweitmodifizierung mit **99** die Temperatur der zweiten Abbaustufe nochmals deutlich von 320 auf 269 °C verringert. Ebenso wird der

Massenverlust dieses Schritts von 46 auf 43% herabgesetzt (Tab. 32). Dieses entspricht den typischen Veränderungen eines phosphortragenden FSM.

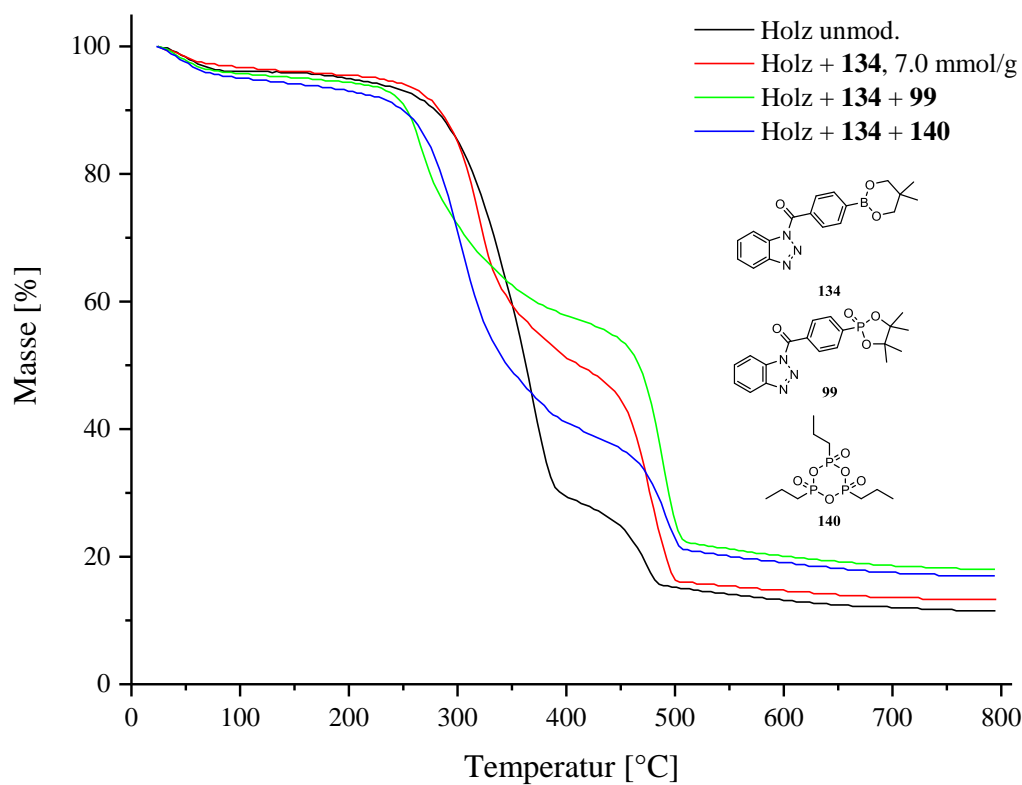


Abb. 149: TGA von unmodifiziertem und zuerst mit **134** und anschließend mit **99** oder **140** modifiziertem Holz.

Im dritten Abbauschritt werden weitere Charakteristika dieser FSM erfüllt, indem die Temperatur des Schritts von 481 auf 492 °C angehoben wird. Eine Veränderung des Massenverlustes dieser Stufe kann bei beiden Modifizierungen nicht erzielt werden, da dieser konstant bei 40% liegt. Der Rückstand wird von 13 auf 19% angehoben (Tab. 32). Somit konnten auch in diesem Fall die Voraussetzungen eines literaturbekannten Flammschutzmittels erfüllt werden, dass die Menge des gebildeten Rückstands vergrößert wird.<sup>[55,128,129,136,140,141]</sup> Die Kombination von beiden Verbindungen bei Holz ist gut möglich und führt zu dem gewünschten Ergebnis.

Es konnten hier die flammenhemmenden Eigenschaften kombiniert werden, ohne dass nachteilige Auswirkungen, wie bei den anderen drei Kombinationen, auftraten. Somit sind Zweitmodifizierungen und auch die Ergänzungen verschiedener kovalent gebundener FSM und deren Wirkweise möglich.



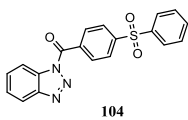
#### 4.1.4 TGA von Brennnessel, Hanf und Holz, modifiziert mit 99, 104, 140 und 153

Zusätzlich zu den schon untersuchten Verbindungen wurde mittels TGA untersucht, ob auch die Schwefelverbindung **104** und das siliciumhaltige, angebundene POSS<sup>®</sup> **153** einen positiven Effekt auf den Flammenschutz haben. Im Fall von **104** werden die Abbaustufen nur geringfügig beeinflusst oder sogar verschlechtert (Tab. 33 und Abb. 150). Bei Hanf kann der Massenverlust des zweiten Schritts von 84 auf 91% angehoben werden, die Temperatur wird jedoch um 10 °C verringert. Die Menge an Rückstand kann nicht verändert werden, sodass bei **104**, in Kombination mit Hanf, von keinem nennenswerten Flammenschutz auszugehen ist.

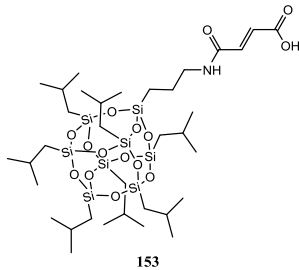
**Tab. 33:** Temperaturen der zweiten und dritten Abbaustufen der TGA von Hanf und Holz, unmodifiziert und modifiziert mit **104** und **153**. Die Werte in Klammern, geben den jeweiligen Massenverlust der Stufe in [%] an.

Verbindung	Temp. [°C] 2. Schritt	Temp. [°C] 3. Schritt	Rückstand [%]
<b>Hanf unmod.</b>	362.6 (83.8)	460.8 (8.5)	5.9
<b>Hanf + 104</b>	349.9 (91.4)	–	5.9
<b>Hanf + 153</b>	374.7 (79.7)	471.4 (11.4)	6.6
<b>Holz unmod.</b>	345.9 (67.3)	469.4 (17.1)	11.4
<b>Holz + 104</b>	322.6 (48.2)	466.3 (41.0)	8.6
<b>Holz + 153</b>	347.9 (54.4)	477.5 (31.1)	9.8

Gegenläufig ist das Ergebnis von **104** in Verbindung mit Holz. Hier können alle Kriterien für ein typisches phosphorhaltiges FSM erfüllt werden. So werden hier die Temperatur des zweiten Schritts von 346 auf 323 °C und der Massenverlust deutlich von 67 auf 48% herabgesetzt. Umgekehrt verhält sich der dritte Abbauschritt. Dieser wird hinsichtlich der Temperatur kaum verändert, jedoch wird der Massenverlust signifikant von 17 auf 41% angehoben. Der Rückstand kann jedoch nicht gesteigert werden und wird von 11 auf 9% reduziert (Tab. 33 und Abb. 150). Da die Hauptveränderungen denen bei den zuvor genutzten Flammenschutzmitteln entsprechen, ist davon auszugehen, dass mit **104** Holz vor Flammen geschützt werden könnte. Die anderen kovalent gebundenen Schwefelverbindungen, wie die Thiophenderivate **110** und **111**, führten nicht zu den gewünschten Unterschieden in der TGA.



**Abb. 150:** TGA von unmodifiziertem Hanf und Holz und jeweiliges Material modifiziert mit 104.



**Abb. 151:** TGA von unmodifiziertem Hanf und Holz und jeweiliges Material modifiziert mit **153**.

Somit sind nach diesen Ergebnissen Sulfone besser für einen Flammenschutz geeignet als Thiophene. Da u.a. von PRIES beschrieben wurde, dass auch Siliciumverbindungen einen flammenhemmenden Effekt aufweisen,<sup>[46]</sup> wurde POSS<sup>®</sup> (**153**) mittels TGA untersucht. Ausgehend von der Literatur ist zu erwarten, dass die Temperatur des zweiten Abbauschriffs nur geringfügig zu niedrigeren Temperaturen verschoben und der Massenverlust dieser Stufe reduziert wird.<sup>[46]</sup> Gleichzeitig sollte der Rückstand und die Intensität des dritten Abbauschriffs vergrößert werden. Die thermogravimetrischen Analysen haben gezeigt, dass genau das erwartete Verhalten mit **153** erreicht wird (Abb. 151). So wird bei Hanf der zweite Schritt nur in der Intensität von 84 auf 80% verringert, jedoch nicht nennenswert in dessen Lage. Diese Abbaustufe wird um 10 °C zu größeren Werten verschoben (Tab. 33 und Abb. 151). Daneben wird auch der dritte Schritt in dessen Intensität von 9 auf 11% und die Temperatur von 461 auf 471 °C gesteigert. Der Rückstand kann nicht vergrößert werden. Diese geringen Veränderungen können auf die geringe angebundene Stoffmenge von 0.03 mmol/g zurückgeführt werden. Im Fall des mit **153** modifizierten Holzes waren die Unterschiede zwischen dem modifizierten und dem unmodifizierten Holz deutlich stärker ausgeprägt (Abb. 151). So wird, wie in der Abb. 151 und der Tab. 33 ersichtlich ist, die Temperatur des zweiten Abbauschriffs nicht verändert. Dieses entspricht den Erwartungen aus der Literatur.<sup>[46]</sup> Demgegenüber konnte jedoch die Intensität des Massenverlusts deutlich von 67 auf 54% verringert werden. Bei dem dritten Abbauschriff wird die Temperatur von 469 auf 477 °C angehoben und der Massenverlust von 17 auf 31% gesteigert. Der Rückstand kann um 1.0% verringert werden. Da mit **153** das von PRIES beschriebene Verhalten erreicht wird, kann davon ausgegangen werden, dass auch mit **153** eine flammenhemmende Wirkung erreicht werden könnte, wenn die angebundene Stoffmenge noch deutlich gesteigert werden kann.

Somit hat der Großteil der genutzten Verbindungen die Charakteristika von Flammenschutzmitteln erfüllt. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass die Verbindungen **140** und **99** dabei die effektivsten Verbindungen zum Schutz von Hanf und Holz sind. Alle anderen Bor- und Phosphorverbindungen weisen zwar flammenhemmende Eigenschaften auf, jedoch konnten diese aufgrund der geringen angebundenen Menge nicht vollständig zum Tragen kommen. Die verwendeten Phosphorverbindungen wiesen zudem untereinander noch, trotz großer angebundener Stoffmenge im Falle von **100** und **99** oder **100** und **140**, deutlich unterschiedliche Wirksamkeiten auf.

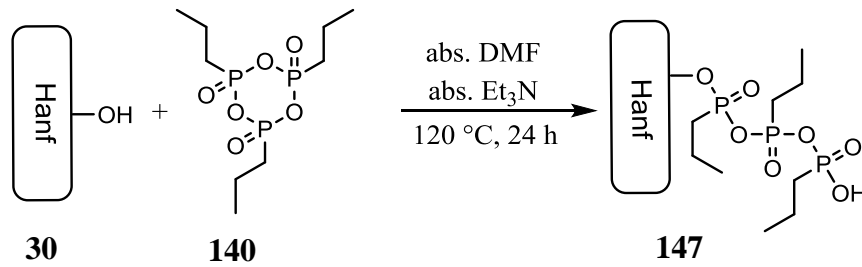
Da die Verbindungen **99** und **140** die effektivsten FSM bei Hanf und Kiefernholz waren, wurden zusätzlich Brennnessel Fasern mit diesen Reagenzien modifiziert und anschließend thermogravimetrisch untersucht. Dabei konnten vergleichbare Resultate wie bei Hanf und Holz erreicht werden. Wie aus Tab. 34 und Abb. 152 hervorgeht, wird die Temperatur des zweiten Abbauschriffs von 358 auf 314 °C bei **99** und auf 266 °C bei **140** reduziert. Der Massenverlust wird auf 44% verringert (Tab. 34). Entgegen den Materialien Hanf und Holz können bei Brennnessel Fasern nach dem zweiten großen Abbauschrift noch zwei kleine Stufen bei 485 und 648 °C beobachtet werden. Diese werden durch die Modifizierung ebenso beeinflusst wie die Abbaustufen bei Hanf und Holz. So kommt es zu einer deutlichen Verschiebung des dritten Schritts von 485 zu 476 °C (**99**) und bei **140** zu 335 °C (Tab. 34 und Abb. 152). Die letzte Stufe bei 648 °C kann nach der Modifizierung nur bei **140** gefunden werden. Diese wird auch deutlich auf 520 °C gesenkt. Bei dem dritten Schritt wird der Massenverlust von 6 auf 17% (**99**) und auf 20% bei **140** gesteigert.

**Tab. 34:** Temperaturen der 2. und 3. Abbaustufen der TGA von unmodifizierter Brennnessel und mit **99** und **140** modifizierten Brennnessel Fasern. Die Werte in Klammern geben den jeweiligen Massenverlust der Stufe in [%] an.

Verbindung	Temp. [°C] 2. Schritt	Temp. [°C] 3. Schritt	Temp. [°C] 4. Schritt	Rückstand [%]
<b>Brennnessel unmod.</b>	358.0 (73.6)	485.0 (5.5)	647.5 (4.6)	9.5
<b>Brennnessel + 99</b>	314.5 (53.0)	476.4 (16.8)	–	24.0
<b>Brennnessel + 140</b>	265.9 (43.8)	335.2 (19.5)	520.0 (10.2)	24.2

Im vierten Schritt verdoppelt sich der Massenverlust auf 10% (Tab. 34 und Abb. 152). Somit werden im zweiten und dritten Schritt sowie beim Rückstand die charakteristischen Veränderungen, wie sie ein phosphorhaltiges FSM hervorruft, erreicht. Der Rückstand kann bei beiden modifizierten Proben, von 10 auf 24% gesteigert werden.





**Abb. 153:** Modifizierung von Hanf mit T3P® (140).

Der Phosphorgehalt des modifizierten Materials lag damit bei rund 5.59%. Diese Menge von Phosphor sollte bei der Struktur des gebundenen T3Ps® nach EINSELE vollkommen ausreichen, um einen sehr guten Flammenschutz zu erhalten.<sup>[54]</sup> Diese zuvor hergestellten Proben wurden zusammen mit dem unmodifizierten Hanf der Prüfung im Brennkasten nach DIN 4102-1 unterzogen. Auf allen Prüfkörpern (Abb. 154)<sup>[96]</sup> wurde bei den modifizierten und unmodifizierten Proben bei 150 mm Länge noch eine Markierung hinzugefügt. Diese ist für die spätere Einstufung maßgebend. Nun wurden die Proben der Kantenbeflammung unterzogen. Dabei wird die 90 mm breite Kante 15 s einer 20 mm langen Flamme ausgesetzt. Nach dieser Zeit wird sie wieder entfernt und das Brandverhalten beobachtet.



**Abb. 154:** Unmodifiziertes Hanfgewebe nach der Prüfung im Brennkasten gemäß DIN 4102-1.

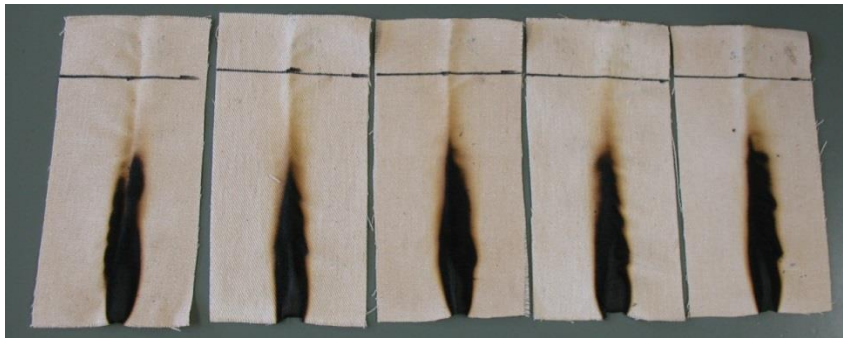
Das Ergebnis der Testung des unmodifizierten Hanfs ist in Abb. 154 und der Tab. 35 zu sehen. Es kommt bereits nach 1 s zum Entflammen der unmodifizierten Probe. Beobachtet wurde eine maximale Flammenhöhe von 10 cm, die nach nur 12 s auftrat und zugleich die gesetzte Markierung erreichte. Um eine Einstufung in die Brandklasse B2 zu erhalten, hätte diese Messkante erst nach mindestens 20 s erreicht werden dürfen. Nach dem Ende der Entflammung brannten die unmodifizierten Proben noch weitere 30 bzw. 35 s. Insgesamt dauerte das Abbrennen bei allen Proben 45 s.

**Tab. 35:** Ergebnisse der Prüfung im Brennkasten (Kantenbeflammung) von unmodifiziertem Hanf nach DIN 4102-1.  
**Anmerkungen:** /: kein Auftreten, X: keine Entzündung innerhalb von 20 s, n.n.: nicht nachweisbar

Kennwerte gemäß DIN 4102-1		Probe		Normforderung
		1	2	
Entflammung nach	s	1	1	-
Dauer der Entflammung	s	45	45	-
Größte Flammenhöhe	cm	10	10	-
Zeitpunkt des Auftretens	s	12	12	-
Flammenspitze an der Messkante nach	s	12	12	$\geq 20$
Erlöschen der Flamme vor Erreichen der Messkante nach	s	/	/	-
Weiterbrennen nach Versuchsende	s	30	35	-
Entzündung des Filterpapiers	s	/	/	X
Weiterbrennen auf dem Filterpapier	s	/	/	$\leq 2$
Aussehen der Proben nach den Versuchen				
Verbrannte Fläche: Breite am Angriffspunkt der Flamme	cm	n.n.	n.n.	-
Höhe der Verbrennung	cm	n.n.	n.n.	-
Verrußen oberhalb der verbrannten Fläche	cm	n.n.	n.n.	-
Rauchentwicklung (visuell) 1: sehr gering, 2: mäßig, 3: stark, 4: sehr stark				
	-	2	2	-

Das unter den Proben platzierte Filterpapier wurde nicht entzündet und ein Weiterbrennen von heruntergefallenen Probenteilen trat auch nicht auf. In diesen beiden Punkten ist die Norm erfüllt. Da die Proben komplett verbrannten (Abb. 154), konnte das Aussehen der Probe nach Versuchsende nicht bestimmt werden. Betrachtet werden dabei die Länge und Breite der verbrannten Fläche sowie die verrußte Fläche oberhalb. Abschließend wird die Rauchentwicklung visuell beurteilt. Die untersuchten Proben wiesen lediglich eine mäßige Rauchentwicklung auf. Aufgrund des vollständigen Abbrennens der Proben und des Erreichens der Messkante mit der Flammenspitze nach nur 12 s und nicht nach den geforderten 20 s oder mehr, wurden die Kriterien für die Einstufung in die Baustoffklasse B2 nach der DIN 4102-1 nicht erfüllt, und somit ist der Test auch nicht bestanden.

Die Untersuchung der mit **140** modifizierten Hanfproben wurde analog zu denen für die unmodifizierten Hanfproben durchgeführt. Das Ergebnis der Prüfung ist in Abb. 155 und Tab. 36 zu sehen. Bei allen Proben kam es, wie schon zuvor im unmodifizierten Fall, nach nur 1 s zur Entflammung der Probe und diese dauerte 15 s. Die maximale Flammenhöhe von nur noch 7 cm wird jedoch in diesen Fall bereits nach 10 s und nicht erst nach 12 s erreicht (vgl. Tab. 35 und 36).



**Abb. 155:** Mit **140** modifiziertes Hanfgewebe nach der Prüfung im Brennkasten gemäß DIN 4102-1.

Da die Flammenspitze die Messkante bei 150 mm nicht erreicht, ist das von der Norm vorgegebene Kriterium erfüllt. Zusätzlich kam es nach Entfernung der Quelle zum vollständigen Verlöschen der Flammen nach 15 s. Dies ist ein hervorragendes Ergebnis. Weitere Ereignisse wie das Weiterbrennen nach Versuchsende, das Entzünden des Filterpapiers oder auch das Weiterbrennen auf diesem, traten nicht auf und sind somit ebenfalls als ausgezeichnet anzusehen. Die Größe der verbrannten Fläche kann, im Gegensatz zu dem unmodifizierten Hanf, eindeutig bestimmt werden. Die Größe dieser Fläche betrug 1,5 x 10 cm. Zusätzlich zu diesen exzellenten Resultaten trat ein Verrußen oberhalb der verbrannten Fläche ebenfalls nicht auf. Die Rauchentwicklung veränderte sich vom unmodifizierten zum modifizierten Material nicht und wird ebenfalls mit mäßig (2) beziffert (Tab. 36). Aufgrund dieser Ergebnisse, bei der alle von der Norm DIN 4102-1 vorgegebenen Kriterien für die Baustoffklasse B2 erfüllt werden, ist das Testergebnis: bestanden. Somit ist das modifizierte Material der Baustoffklasse B2 zuzuordnen. Das Hanfgewebe konnte durch die Modifizierung mit **140** mit exzellenten flammenhemmenden Eigenschaften versehen werden. Bewiesen wird dies durch das Bestehen der Prüfung im Brennkasten nach DIN 4102-1, welches mit dem unmodifizierten Material nicht gelang.



**Tab. 36:** Ergebnisse der Prüfung im Brennkasten (Kantenbeflammung) von mit T3P® (140) modifiziertem Hanf nach DIN 4102-1. **Anmerkungen:** /: kein Auftreten, X: keine Entzündung innerhalb von 20 s, n.n.: nicht nachweisbar.

Kennwerte gemäß DIN 4102-1		Probe					Normforderung
		1	2	3	4	5	
Entflammung nach	s	1	1	1	1	1	-
Dauer der Entflammung	s	15	15	15	15	15	-
Größte Flammenhöhe	cm	7	7	8	8	9	-
Zeitpunkt des Auftretens	s	10	10	11	11	11	-
Flammenspitze an der Messkante nach	s	/	/	/	/	/	≥ 20
Erlöschen der Flamme vor Erreichen der Messkante nach	s	15	15	15	15	15	-
Weiterbrennen nach Versuchsende	s	/	/	/	/	/	-
Entzündung des Filterpapiers	s	/	/	/	/	/	X
Weiterbrennen auf dem Filterpapier	s	/	/	/	/	/	≤ 2
Aussehen der Proben nach den Versuchen							
Verbrannte Fläche: Breite am Angriffspunkt der Flamme	cm	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-
Höhe der Verbrennung	cm	10	10	10	10	10	-
Verrußen oberhalb der verbrannten Fläche	cm	/	/	/	/	/	-
Rauchentwicklung (visuell) 1: sehr gering, 2: mäßig, 3: stark, 4: sehr stark							
	-	2	2	2	2	2	-

### 4.3 Pyrolyse GC/MS von modifiziertem Hanf und Holz

Um den Einfluss der Modifizierung auf das thermische Abbauverhalten zu untersuchen und zu bewerten, ob sich dadurch zusätzliche neue giftige Abbauprodukte bilden, wurden Pyrolyse GC/MS-Messungen durchgeführt. Zur Untersuchung der beiden Materialien Hanf und Holz wurden diese zunächst unter Kryobedingungen gemahlen und homogenisiert. Zur Untersuchung bei 500 °C kamen anschließend etwa 100 µg des aufbereiteten Materials. Zur Sicherung der Qualität der Messungen wurden immer Doppelbestimmungen durchgeführt. Die Auswertung erfolgte anschließend von J. BERGER und J. ODERMATT vom *Zentrum Holzwirtschaft; Chemische Holztechnologie* der Universität Hamburg mit einer automatisierten Bibliothekssuche in der hauseigenen Massenspektrendatenbank für holzstämmige Pyrolyseprodukte der Universität Hamburg sowie den Datenbanken NIST und WILEY. Bei der Suche hatten die Verbindungen mit einer Match quality (MQ) > 80% eine hohe Übereinstimmung mit der Datenbank und somit die größte Aussagekraft hinsichtlich der tatsächlich entstandenen Verbindung.

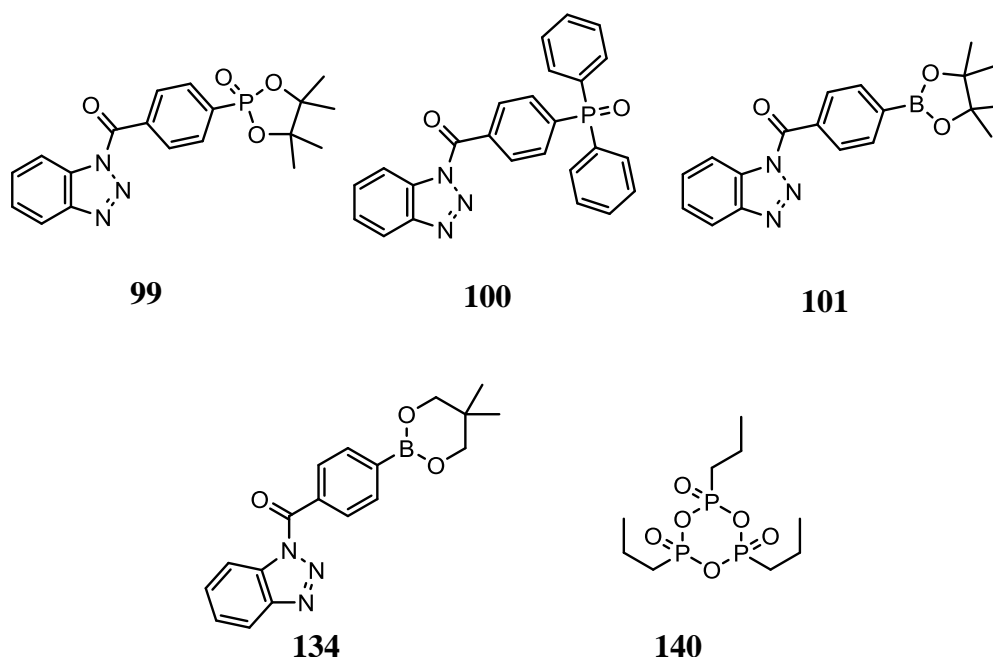
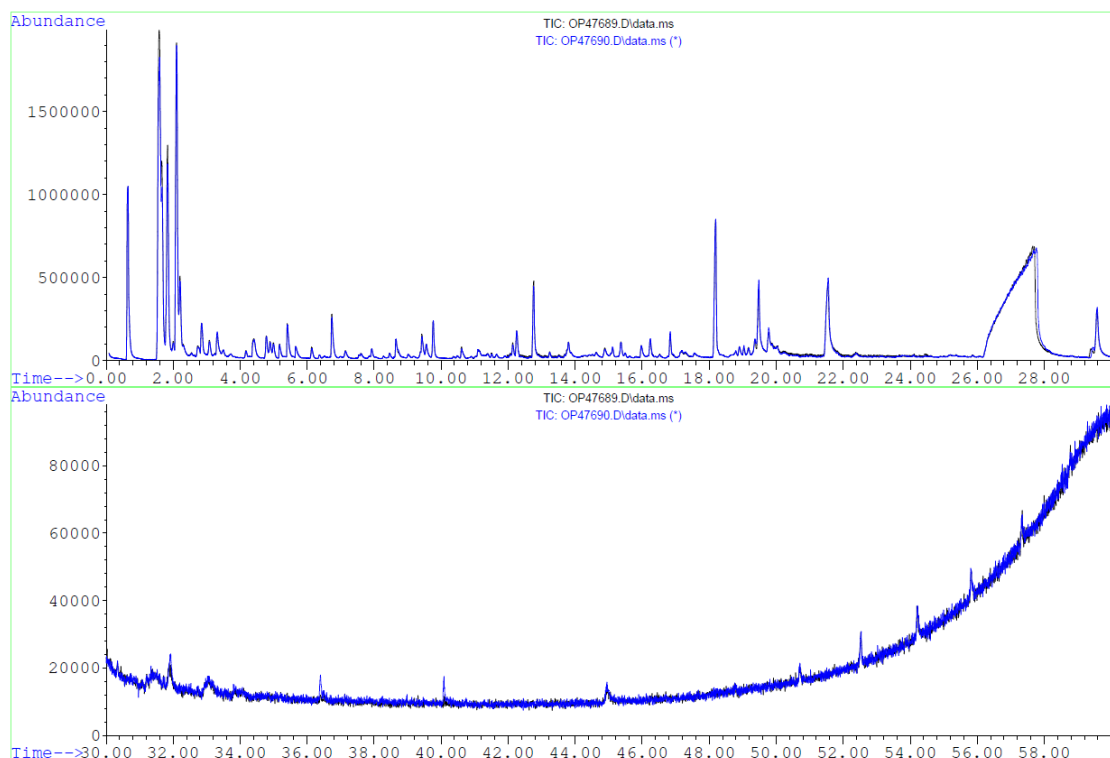


Abb. 156: Verbindungen, mit denen Hanf und Holz modifiziert wurden.

Untersucht wurden als Referenz unmodifizierter Hanf und unmodifiziertes Kiefern-Splintholz sowie die mit den Verbindungen **99**, **100**, **101**, **134** und **140** modifizierten Naturmaterialien (Abb. 156). Das untersuchte unmodifizierte Hanfmaterial zeigte die erwarteten und typischen Abbauprodukte eines lignocellulosischen Materials mit geringem Ligninanteil. Zu diesen Produkten gehören insbesondere die der Kohlenhydrate Cellulose

und Hemicellulose. Diese bestehen oft aus Furan- und Pyranderivaten und eluieren hauptsächlich nach einer Retentionszeit von 26.0 bis 28.0 min (Abb. 157, oben). Nahezu alle Abbauprodukte eluieren innerhalb der ersten 30 min. Zu diesen gehören 1,3-Cyclopentadien und Furan, welche bei etwa 2.0 min eluieren, sowie die Furanderivate, die bei 4.4, 5.0 und 5.6 min eluiert werden. Ein weiteres Abbauprodukt, welches gut identifiziert werden kann, ist Toluol, welches bei 4.8 min eluiert und einen MQ von 93% aufweist.



**Abb. 157:** Pyrogramm von unmodifiziertem Hanf (Doppelbestimmung).

Das auffällige breite Signal bei 26.0 bis 28.0 min kann hauptsächlich 2-Furancarbaldehyd und der 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-mannopyranose zugeordnet werden (Tab. 37). Weitere Abbauprodukte sind u.a. Phenol bei 11.9 min (MQ: 81%), Maltol bei 16.0 min (MQ: 90%) und 1,4-3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose bei 18.9 min (MQ: 96%). Durch die Modifizierung mit verschiedenen Bor- oder Phosphorverbindungen konnte bereits gezeigt werden, dass sich das thermische Abbauverhalten zum Teil bedeutend veränderte. Durch die Pyrolyse GC/MS wurde ebenfalls bestimmt, ob sich die entstandenen Produkte aufgrund der vorgenommenen Modifizierung stark verändern.

**Tab. 37:** Ausgewählte Beispiele für Abbauprodukte von unmodifiziertem Hanf bei der Pyrolyse GC/MS.

Verbindung	MQ [%]	RT [min]
<b>1,3-Cyclopentadien</b>	81	2.0
<b>Hydroxyacetaldehyd</b>	90	2.1
<b>Crotonaldehyd</b>	81	2.7
<b>2-Butenal</b>	81	2.7
<b>1,2-Ethandiol</b>	80	3.3
<b>Furan</b>	89	4.4
<b>Toluol</b>	93	4.8
<b>3-Furylcarbaldehyd</b>	90	6.1
<b>2-Cyclopenten-1,4-dion</b>	81	8.3
<b>Dihydromethylfuranon</b>	91	9.8
<b>2H-Pyran-2-on</b>	90	10.6
<b>2-Furylcarbaldehyd</b>	93	11.1
<b>Phenol</b>	81	11.9
<b>Maltol</b>	90	16.0
<b>1,4-3,6-Dianhydro-<math>\alpha</math>-D-glucopyranose</b>	96	18.9
<b>Levoglucosan</b>	83	26.5
<b>D-Allose</b>	90	26.7
<b>1,6-Anhydro-<math>\beta</math>-D-mannopyranose</b>	90	27.0

Zuerst wurde Hanf untersucht, welcher mit der Verbindung **99** kovalent optimiert worden war. Das Pyrogramm dieses Materials wies größtenteils das Aussehen des unbehandelten Hanfs auf, welches den Fortbestand der chemischen Grundstruktur bestätigt (Abb. 158). Es ließen sich die typischen Abbauprodukte von lignocellulosischem Material mit geringem Ligningehalt finden, jedoch mit veränderten Intensitäten. So wird die Intensität einiger Signale besonders in der ersten Hälfte des Chromatogramms deutlich reduziert (Abb. 158). Zu diesen gehörte u.a. Hydroxyacetaldehyd, welcher bei 2.1 min eluiert, aber auch das Signal bei 18.2 min. Die Signale des zuvor schon vorhandenen 2-Cyclopenten-1,4-dions (8.4 min) und der 1,4-3,6-Dihydro- $\alpha$ -D-glucopyranose (18.9 min) werden deutlich intensiviert (Abb. 158). Andere Signale, wie etwa die bei 16.0 min und bei 28.5 min und zwischen 30.0 und 35.0 min kommen durch die Modifizierung neu hinzu. Dem Signal bei 16.0 min kann das Pyrolyseprodukt Levoglucosenon und dem bei 3.5 min das 2-Butanon zugeordnet werden (MQ: 91%).

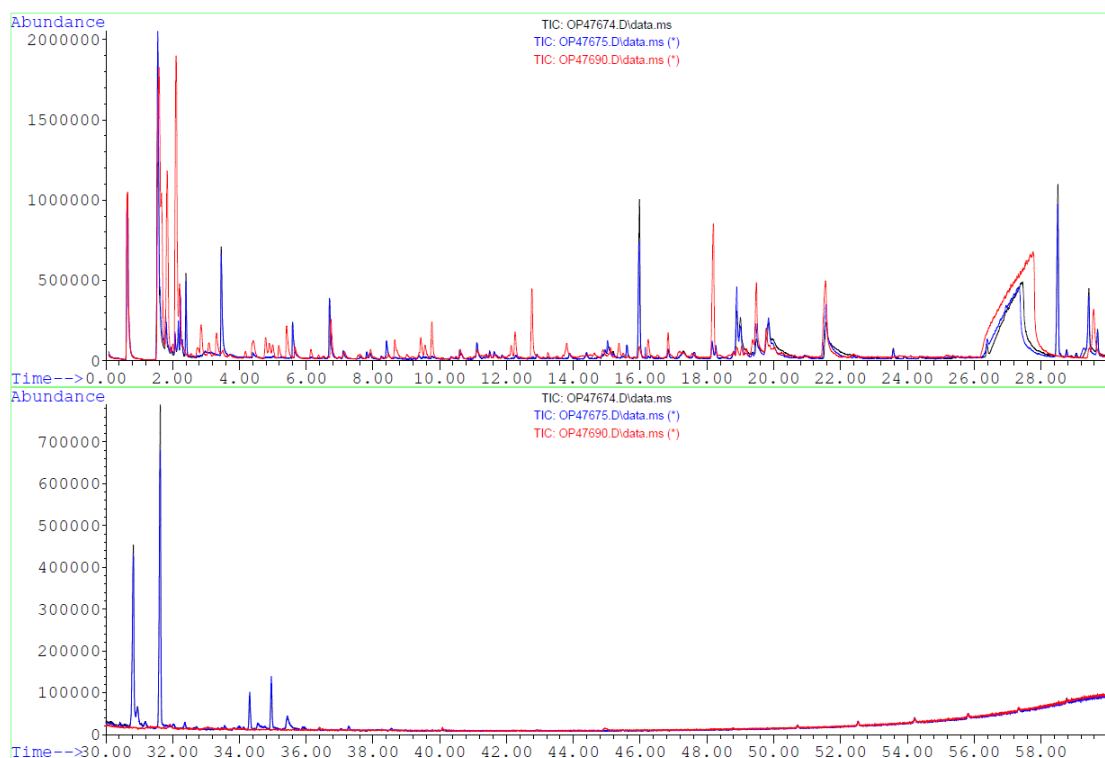


Abb. 158: Pyrogramm von unmodifiziertem Hanf (rot) und mit **99** modifiziertem Hanf (schwarz und blau).

Die zusätzlichen Peaks bei 28.5 min ( $192\ m/z$ ) und bei etwa 32.0 min ( $176\ m/z$ ) können hingegen keinem bestimmten Produkt zugeordnet werden. Es wird vermutet, dass ähnliche Abbauprodukte entstanden sein könnten. Zusammenfassend kann die Modifizierung bestätigt und gleichzeitig gezeigt werden, dass sich durch diese Funktionalisierung keine neuen und offensichtlich gesundheitsgefährdenden Produkte bilden. Dabei ist zu beachten, dass mit dieser Methode nicht die freigesetzte Menge CO bzw. CO<sub>2</sub> ermittelt und berücksichtigt wurde. Die Verbindung **99** könnte somit für eine technische Anwendung gut geeignet sein, da sie neben unbedenklichen Abbauprodukten auch einen sehr guten Flammschutz aufweist. Die Modifizierung von Hanf mit **100** hat ein vergleichbares Ergebnis wie bei **99** zur Folge, da bei der Pyrolyse ähnliche Resultate hervorgerufen werden (Abb. 159). Auch hier ist das typische Abbauverhalten eines lignocellulosischen Materials mit geringem Ligninanteil zu erkennen. Die Modifizierung wird durch die neuen Signale in Abb. 159, besonders im Bereich von 40.0 bis 60.0 min, bestätigt. Dort ist insbesondere das Signal bei 46.2 min hervorzuheben, da es dem Triphenylphosphinoxid zugeordnet werden kann ist. Dieses ist ein Abbauprodukt der angebundenen Verbindung **100** (Abb. 159). Die weiteren Signale in diesem Bereich können ebenso Abbauprodukte des angebundenen Reagenzes sein. In der ersten Hälfte des Chromatogramms (Abb. 159)

zeigen sich große Übereinstimmungen mit unmodifiziertem Hanf, was den Erhalt der Grundstruktur bekräftigt. Auch hier sind Produkte wie z. B. 2-Furancarbaldehyd und 1,6-Anhydro- $\beta$ -D-mannopyranose bei 26.0 bis 28.0 min zu finden. Durch die Modifizierung werden primär nur die Intensitäten der Signale beeinflusst.

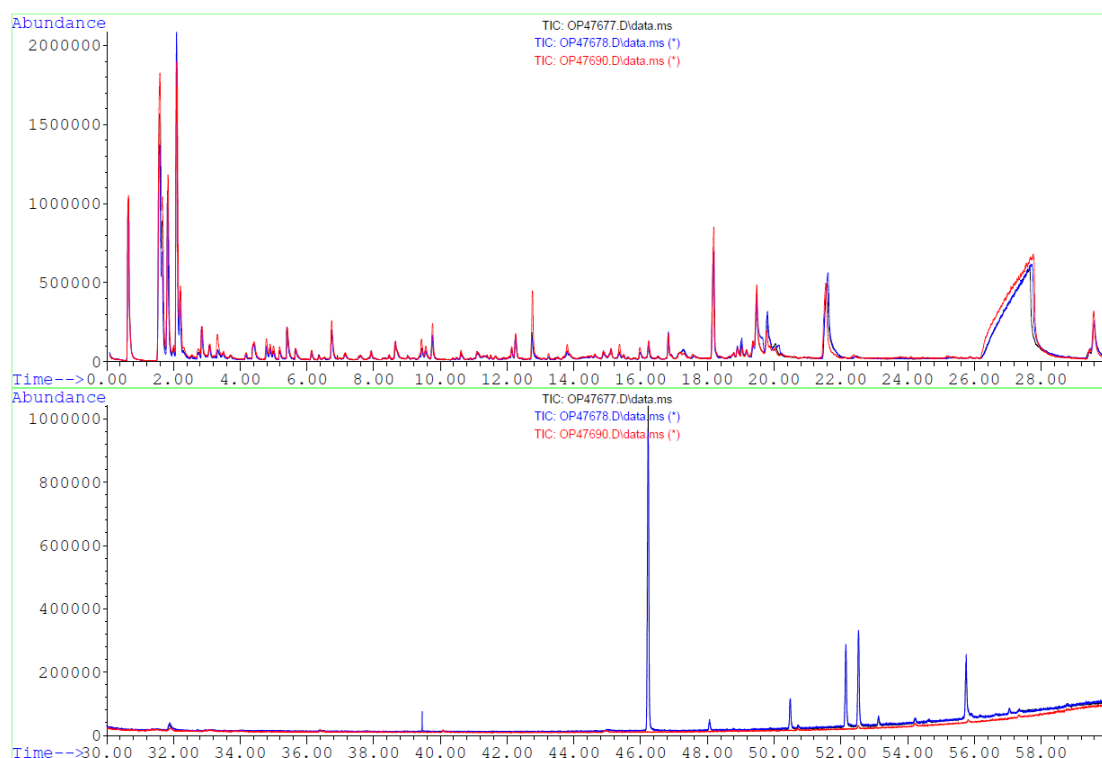


Abb. 159: Pyrogramm von unmodifiziertem Hanf (rot) und mit **100** modifiziertem Hanf (schwarz und blau).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die kovalente Modifizierung erfolgreich war und zu teilweise neuen Abbauprodukten führt. Somit könnte diese Verbindung aufgrund der geringen Beeinflussung des Abbauverhaltens ebenfalls für eine weiterführende Anwendung geeignet sein. Voraussetzung dafür wäre jedoch eine deutlich bessere flammenhemmende Wirkung als in den thermogravimetrischen Analysen beobachtet werden konnte.

Eine Modifizierung von Hanf mit der Borverbindung **101** führte, wie bei den vorhergehenden Untersuchungen, zum Erhalt der chemischen Grundstruktur und weist die typischen Signale im Pyrogramm auf (Abb. 160). Das Chromatogramm wird in der ersten Hälfte nur in geringerem Maße beeinflusst. Es können große Übereinstimmungen der Chromatogramme beobachtet werden. Im Chromatogramm werden durch die Modifizierung viele Peaks im Bereich um 20.0 min in ihrer Intensität verringert. Jedoch

wird die Bildung von Toluol (4.8 min, MQ: 91%) und Phenol (11.9 min, MQ: 93%) durch die kovalente Anbindung von **101**, deutlich gesteigert. Toluol und Phenol könnten Abbauprodukte der neu auftretenden Benzoesäure (MQ: 96%), sein, welche als markanter Peak bei 18.1 min eluiert (Abb. 160).

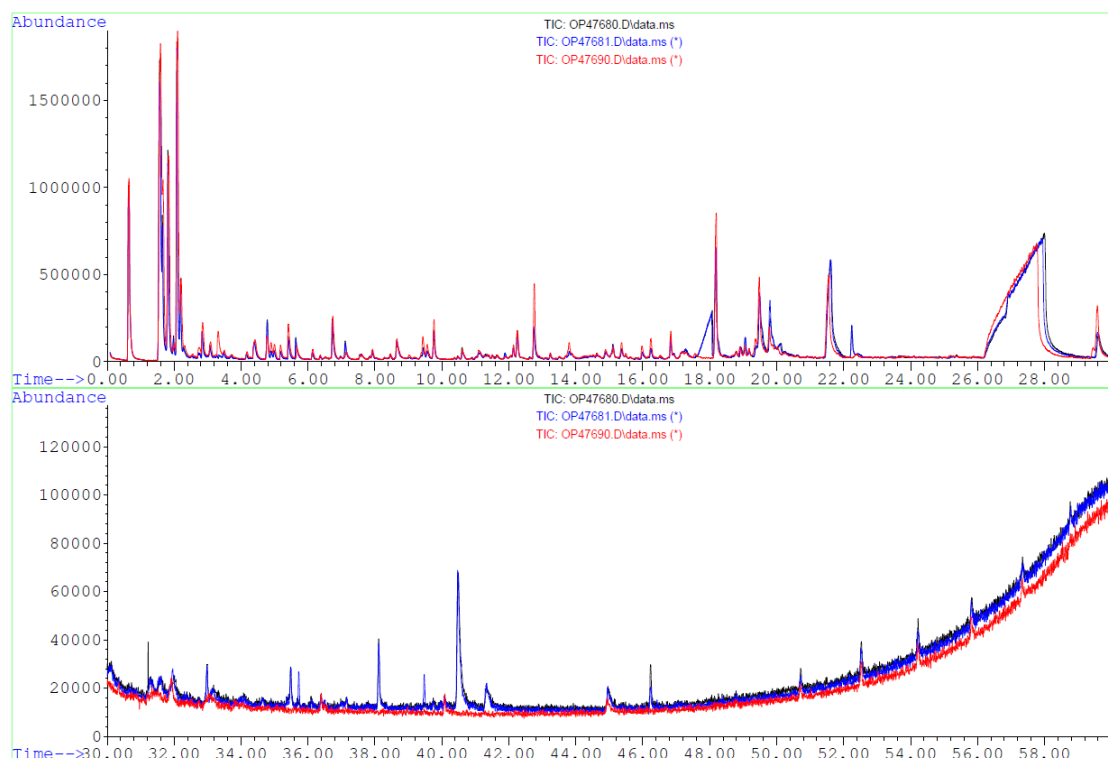


Abb. 160: Pyrogramm von unmodifiziertem Hanf (rot) und mit **101** modifiziertem Hanf (schwarz und blau).

Zusätzlich zu diesem neuen Abbauprodukt erscheinen noch weitere neue Abbauprodukte der Benzoesäure bei 22.0 und 33.0 min mit Massen von  $77\text{ m/z}$  ( $\text{Ph}^+$ ) und  $105\text{ m/z}$  ( $\text{PhCO}^+$ ). Diese können jedoch nicht genauer zugeordnet werden. Zusätzlich kann noch 4-Hydroxybenzoesäure bei 26.9 min identifiziert werden. Dieser Peak wird jedoch von anderen Derivaten überlagert. Zusätzlich kommt es noch zur Ausbildung einiger kleiner Signale, insbesondere bei etwa 40.5 min. Diese können jedoch bisher keiner Verbindung zugeordnet werden. Bei Einsatz von **101** konnte durch die Pyrolyse GC/MS die Modifizierung bestätigt werden. Somit wäre auch Verbindung **101** für eine weitere Verwendung gut geeignet. Im weiteren Verlauf wurde noch Hanf, welcher mit **134** modifiziert wurde, mittels Pyrolyse GC/MS untersucht (Abb. 161). Hier zeigt sich ein zu **101** vergleichbares Abbauverhalten. Es kommt zur Bildung der zuvor genannten Produkte und zur Steigerung bzw. Reduzierung der Intensitäten der gleichen Signale wie bei **101**. Es wird durch den Einsatz der Borverbindung **134** vermehrt Phenol und Toluol gebildet.

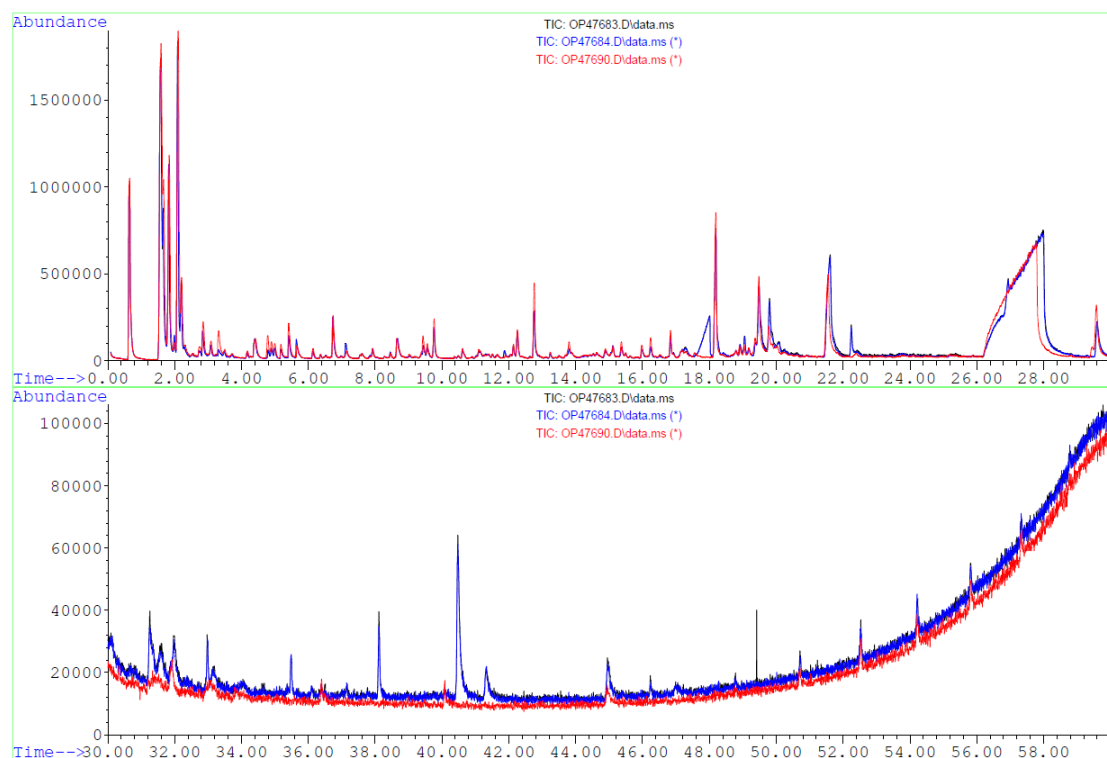


Abb. 161: Pyrogramm von unmodifiziertem Hanf (rot) und mit **134** modifiziertem Hanf (schwarz und blau).

Weiterhin werden wie zuvor Benzoesäure und 4-Hydroxybenzoesäure gebildet. Somit kann für beide Verbindungen **101** und **134** das gleiche Fazit gezogen werden. Unterschiede weisen die Verbindungen nur in den Intensitäten von drei Peaks auf. So ist der Toluolpeak bei mit **101** modifiziertem Hanf deutlich intensiver als bei der Modifizierung mit **134**. Ein gegensätzliches Verhalten ist bei den Signalen der 4-Hydroxybenzoesäure bei 26.9 min und dem Signal bei 31.3 min zu erkennen. Hier sind diese Signale bei dem mit **134** modifizierten Hanf größer als bei dem mit **101** behandelten. Somit kann auch hier wiederum die Modifizierung von Hanf mit **134** bestätigt werden.

Die größten Veränderungen durch eine Modifizierung sind bei Hanf zu beobachten, welcher mit **140** behandelt wurde (Abb. 162). Es zeigte sich zwar das typische Abbauverhalten, das den Erhalt der chemischen Grundstruktur bestätigt, jedoch wiesen einige Signale eine veränderte Intensität auf. Daneben erschienen im Pyrogramm neue teilweise intensive Peaks (Abb. 162), andere hingegen fehlten. Zu sehen ist dies in Abb. 162 u.a. an den Signalen des Kohlenhydratabbaus bei 9.8, 12.8, 18.2 und 26.1 – 27.0 min. Neben diesen reduzierten Peaks wird auch die Intensität einiger andere Peaks des Kohlenhydratabbaus sichtbar vergrößert.



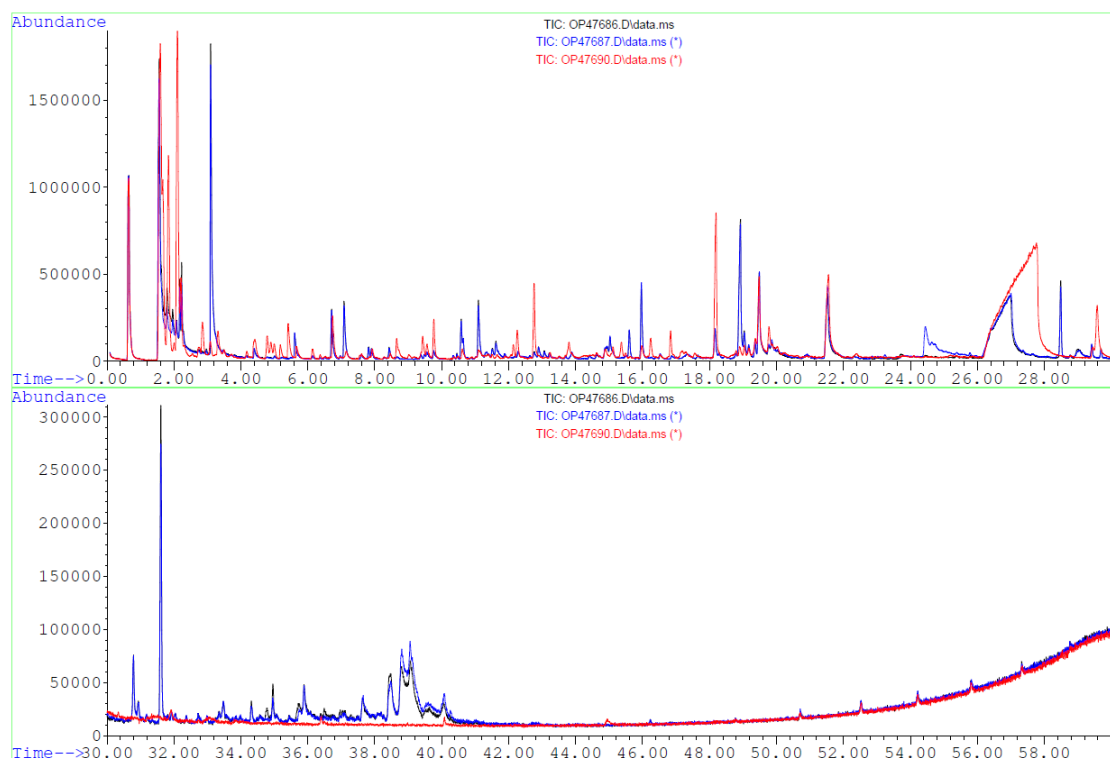


Abb. 162: Pyrogramm von unmodifiziertem Hanf (rot) und mit **140** modifiziertem Hanf (schwarz und blau).

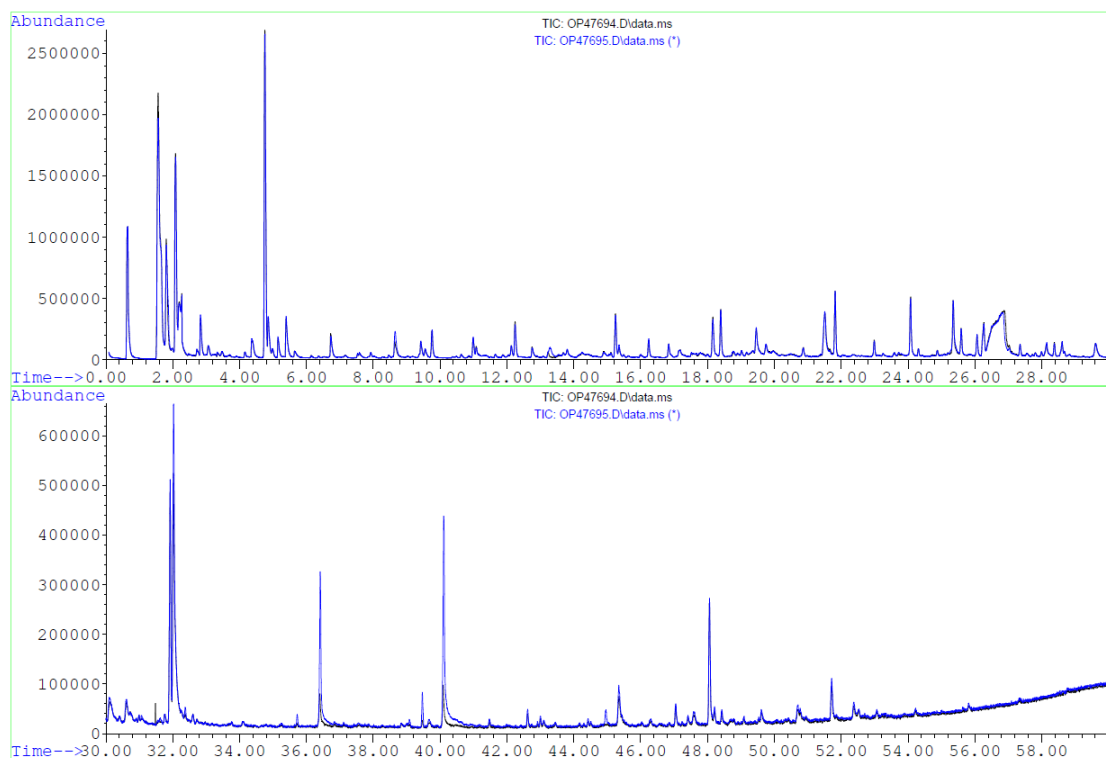
So kommt es zur Intensivierung der Signale bei 7.1, 10.6, 11.1 und 18.9 min (Abb. 162). Diese Veränderungen bestätigten die Modifizierung. Jedoch wird durch die Funktionalisierung noch die Bildung neuer, vorher nicht vorhandener Produkte begünstigt. So kommt es während der Pyrolyse unerwartet zur Bildung von Triethylamin, welches bei 3.1 min (MQ: 95%) eluiert. Das Triethylamin wurde bei der Modifizierung als Hilfsbase zugesetzt und könnte, bei einer unvollständigen Entfernung, aus der Reaktion stammen. Jedoch wurden die modifizierten Proben nach der Reaktion gewaschen, 24 h extrahiert (Toluol: Methanol:Aceton) und bei 105 °C getrocknet, sodass das Triethylamin vollständig entfernt werden sollte. Ein scheinbar vollständiges Entfernen wurde auch durch die XPS-Messungen (Kap. 3.4.2) bestätigt. Bei dieser Analysemethode wurde jedoch nur die Oberfläche betrachtet und mit niedrigem Druck (bis zu  $10^{-6}$  bar) gearbeitet, was aufgrund des Drucks ein Entfernen des evtl. noch vorhandenen Triethylamins vor der Messung zur Folge haben könnte, sodass das Ergebnis verändert und so das Triethylamin doch aus der Modifizierung stammen könnte. Auffällig dabei ist jedoch, dass bei den vorhergehenden Modifizierungen auch mit Triethylamin als Hilfsbase gearbeitet wurde und mittels Pyrolyse GC/MS Untersuchungen nicht nachweisbar war. Da das Triethylamin nicht aus dem kovalent gebundenen T3P<sup>®</sup> und dem unmodifizierten Hanf stammen kann und es

unwahrscheinlich ist, dass es erst bei der Pyrolyse gebildet wurde, stammt das Triethylamin mit großer Wahrscheinlichkeit aus der Modifizierung nach der es nicht vollständig aus dem Material entfernt werden konnte. Da das Triethylamin jedoch nur bei der T3P<sup>®</sup> modifizierten Probe nachzuweisen war, ist ein Zusammenhang zwischen dem T3P<sup>®</sup> und dem Auftreten von Triethylamin nicht auszuschließen. Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Produkten entstanden 1,2,3-Trihydroxybenzol (23.7 min, MQ: 93%) und Levoglucosenon (16.0 min, MQ: 90%). Daneben wurden noch weitere, nicht zu identifizierende Produkte gebildet, die ab 28.0 min erscheinen. Zusammenfassend konnte die Modifizierung erneut eindeutig mittels Pyrolyse GC/MS bewiesen werden. Zusätzlich waren neben dem Triethylamin keine neuen Abbauprodukte zu identifizieren. Diese Ergebnisse in Kombination mit den ausgezeichneten flammenhemmenden Eigenschaften, welche durch die thermogravimetrischen Analysen und die Prüfungen bei der BAM bestätigt wurden, ermöglichen eine weiterführende Anwendung der Verbindung **140** für den Flammschutz von cellulosebasierten Materialien.

Alle modifizierten Hanfproben weisen durch die Modifizierung individuelle Pyrogramme auf, durch welche diese mittels Pyrolyse GC/MS eindeutig identifiziert werden können. Bei allen Proben ist die chemische Grundstruktur erhalten geblieben. Dieses ist den sehr großen Übereinstimmungen in den Pyrogrammen der modifizierten Proben im Vergleich zu den unmodifizierten zu entnehmen. Somit konnte die Modifizierung bei allen Proben eindeutig bewiesen werden, da sich Veränderungen zeigten, welche nur durch das jeweilige Modifizierungsreagenz hervorgerufen werden können. Gleichzeitig konnte auch gezeigt werden, dass die kovalent gebundenen Reagenzien bei Hanf, bis auf eine Ausnahme, zu keinen neuen Abbauprodukten führten, was eine spätere Nutzung als Flammschutzmittel begünstigt.

Analog zu Hanf wurden auch die unbehandelten und behandelten Kiefern-Splintholzproben untersucht. Dazu wurde Kiefernholz analysiert, welches mit **99**, **100**, **101**, **134** und **140** modifiziert worden war. Bei dem unmodifizierten Kiefernholz können gute Übereinstimmungen mit dem für lignocellulosisches Material typischen Peakmuster gefunden werden. Auch hier werden, wie zuvor bei Hanf, die meisten Abbauprodukte in der ersten Chromatogrammhälfte eluiert. Jedoch treten bei Holz weitere Peaks bei Retentionszeiten bis etwa 54.0 min auf. Auffällig sind, wie bei Hanf, die Zersetzungsprodukte der Kohlenhydrate bei ca. 26.3 – 27.0 min (Abb. 163). Diese

gebildeten Verbindungen sind typisch für Cellulose und Hemicellulose und eluieren als Furan- und Pyranerivate. Neben diesen Abbauprodukten sind hier Verbindungen wie Guajacolderivate, 3-Methoxy-4-hydroxyphenyl- bzw. 2-Methoxyphenolderivate in dem Pyrogramm zu finden. Sie stimmen mit den von VASILE und in Kap. 4.1 genannten Abbauprodukten von Lignin bei den Abbaustufen um etwa 300 und 460 °C überein.<sup>[132]</sup> Die Unterschiede in den Pyrogrammen von unmodifiziertem Hanf und Holz sind dabei primär auf den deutlich unterschiedlichen Anteil des Lignins zurückzuführen.



**Abb. 163:** Pyrogramm von unmodifiziertem Holz als Doppelbestimmung.

Diese Differenzen in den Ligninanteilen sind gut an den gebildeten Pyrolyseprodukten zu erkennen. In der folgenden Tab. 38 sind einige ausgewählte Abbauprodukte aus der Pyrolyse des unmodifizierten Holzes aufgeführt. Auffällig dabei ist die deutlich höhere Vielfalt an gebildeten Pyrolyseprodukten. Im Vergleich zu Hanf werden bei Holz deutlich mehr aromatische Abbauprodukte wie Guajacolderivate, Vanillin, Isoeugenol oder auch Benzaldehyd gebildet (Tab. 38). Dabei weisen alle genannten Verbindungen einen MQ von > 80% auf. Neben den von Hanf bekannten Pyrolyseprodukten werden bei der Pyrolyse von Holz auch Essigsäure bei 2.3 min (MQ: 90%) und 2-Butenal bei 2.7 min (MQ: 91%) gebildet. Somit unterschieden sich Hanf und Holz recht stark in ihrem Abbauverhalten. Nach der Modifizierung von Holz mit **99** kann eine große

Übereinstimmung mit dem Abbauverhalten von unmodifiziertem Holz beobachtet werden. Das Peakmuster ist wiederum typisch für lignocellulosisches Material, was den Erhalt der chemischen Grundstruktur des Kiefernholzes trotz chemischer Modifizierung bestätigt.

**Tab. 38:** Ausgewählte Beispiele für Abbauprodukte von unmodifiziertem Holz bei der Pyrolyse GC/MS.

Verbindung	MQ [%]	RT [min]
Hydroxyacetaldehyd	90	2.1
Essigsäure	90	2.3
2-Butenal	91	2.7
Toluol	94	4.8
Furan-(3 <i>H</i> )-2-on	93	5.0
Propanal	80	5.2
Furan-(2 <i>H</i> )-3-on	83	5.6
Furylcarbaldehyd	95	6.7
Furfurylalkohol	95	7.5
4,5- oder 3,5-Dihydromethylfuranon	94	9.6
2 <i>H</i> -Pyran-2-on	83	10.6
Benzaldehyd	95	11.0
2 <i>H</i> -Pyran-2,6(3 <i>H</i> )dion	90	12.1
2-Cyclopentenon	93	13.2
Guajacol, 2-Methoxyphenol	95	15.3
4-Methylguajacol	94	18.4
<i>o,m,p</i> -Vinylguajacol	91	21.8
Vanillin	90	24.1
Isoeugenol	97	24.3
Phenol	86	25.6
<i>D</i> -Allose	80	26.6
1,6-Anhydro- $\beta$ - <i>D</i> -glucopyranose (Levoglucosan)	90	26.7
3-Hydroxy-4-methoxybenzoesäure	87	28.2
Coniferylaldehyd	97	31.9
Coniferylalkohol	98	32.0
<i>n</i> -Hexadecansäure	98	36.4
Octadecansäure	99	40.1
2,4,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i> ,5 <i>H</i> )-Pyrimidintrion	95	48.1

Durch die kovalente Anbindung von **99** wird das Pyrolyseverhalten insbesondere hinsichtlich der Intensität einiger Abbauprodukte beeinflusst. So eluieren im Vergleich zur

unmodifizierten Probe in dem Bereich um 41.0 min keine oder nur sehr wenige kleine Peaks (Abb. 164 rot und grün).

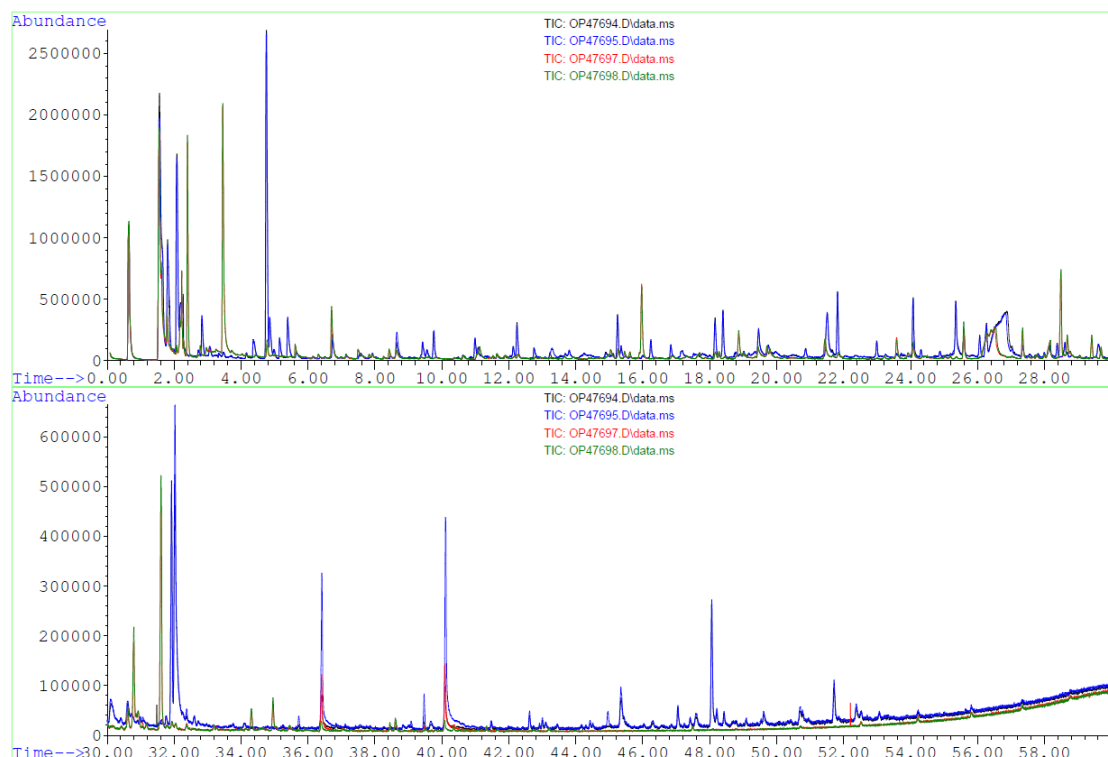


Abb. 164: Pyrogramm von unmodifiziertem Holz (schwarz und blau) und mit **99** modifiziertem Holz (rot und grün).

Daneben wird durch die Funktionalisierung auch das Signal des Hydroxyacetaldehyds bei 2.1 min reduziert. Ebenso eluieren einige Signale der Kohlenhydrat- und Lignin-abbauprodukte nur in deutlich reduzierter Intensität oder fehlen gänzlich. Zu diesen gehören das Signal bei 18.2 min (Kohlenhydratabbau) sowie die Signale des Guajacols (15.2 min) und verschiedene seiner Derivate bei 18.4, 21.8, 23.0, 24.1, 25.4, 31.9 und 32.0 min (Abb. 164). Neben der Verringerung der Signalintensitäten werden auch etliche Signale durch das Modifizierungsreagenz in ihrer Intensität um ein Vielfaches gesteigert. Zu diesen zählen 2-Cyclopenten-1,4-dion (bei 8.4 min) und 1,4-3,6-Dihydro- $\alpha$ -D-glucopyranose bei 18.9 min. Zusätzlich zu dieser Beeinflussung werden noch neue Signale ab 28.0 min und das des 2-Butanons bei 3.5 min sowie das Levoglucosenons bei 16.0 min beobachtet. Somit kann die Modifizierung eindeutig bewiesen werden. Da sich auch in diesem Fall keine zusätzlichen Abbauprodukte gebildet haben, ist eine Nutzung der Verbindung **99** als FSM ebenfalls denkbar. Die Unterschiede der Pyrogramme von modifiziertem Holz im Vergleich zu modifiziertem Hanf können primär auf deren unterschiedlichen chemischen Aufbau zurückgeführt werden.

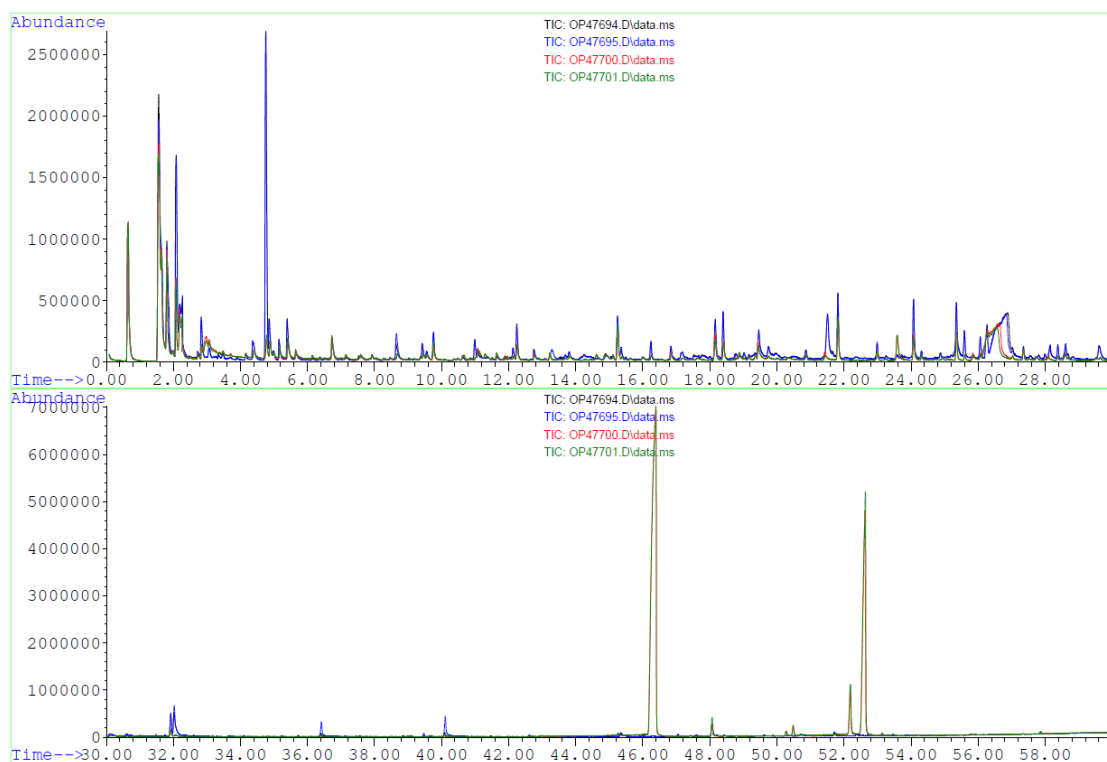


Abb. 165: Pyrogramm von unmodifiziertem Holz (schwarz und blau) und mit **100** modifiziertem Holz (rot und grün).

In dem Pyrogramm von mit **100** modifiziertem Holz ist eine große Übereinstimmung mit der Referenz insbesondere in der ersten Chromatogrammhälfte zu finden (Abb. 165). Es kann das Peakmuster von lignocellulosischem Material identifiziert werden. Das Chromatogramm wird jedoch besonders von den Signalen zwischen 45.0 und 55.0 min dominiert. Diese sind, wie auch bei Hanf, dem Modifizierungsreagenz und seinen Abbauprodukten zuzuordnen. Die neuen Signale bei 46.2 und 52.6 min werden von Triphenylphosphinoxid und Diphenylphosphinoxid hervorgerufen. Somit kann hier die Modifizierung eindeutig bewiesen werden. Der Vergleich von Hanf und Holz, jeweils mit **100** modifiziert zeigt, dass sich bei den gebildeten neuen Produkten große Ähnlichkeiten finden lassen. Die Unterschiede sind auch hier auf die unterschiedliche Zusammensetzung der beiden Naturmaterialien zurückzuführen.

Neben der Modifizierung mit **99** und **100** wurde Holz mit der Borverbindung **101** funktionalisiert. Auch in diesem Fall kann das charakteristische Peakmuster eines lignocellulosischen Materials beobachtet werden. Somit wurde die chemische Grundstruktur des Holzes durch die Modifizierung kaum beeinflusst. Jedoch können einige Veränderungen hinsichtlich der Intensität der Signale beobachtet werden. Durch die Modifizierung eluieren viele Signale mit verringerter Intensität (Abb. 166, z. B. zwischen

25.0 und 50.0 min). Entgegen diesem Verhalten werden die Intensitäten der Signale der Furanderivate bei 5.6 min MQ: 91% und des Phenols bei 25.6 min mit MQ: 91% vergrößert. Zusätzlich zu den bereits vorhandenen Signalen eluieren Benzoesäure (18.2 min) und ihre Derivate. Diese finden sich bei 18.0 min. Die Benzoesäure eluiert mit einem MQ von 95%. Neben dieser Verbindung kann auch 4-Hydroxybenzoesäure als ein weiteres Abbauprodukt bei 27.2 min (MQ: 92%) identifiziert werden. Dieses Signal wird jedoch von einigen anderen Signalen überlagert. Zusammenfassend kann hier die Modifizierung aufgrund der ermittelten Unterschiede im Pyrogramm eindeutig bestätigt werden.

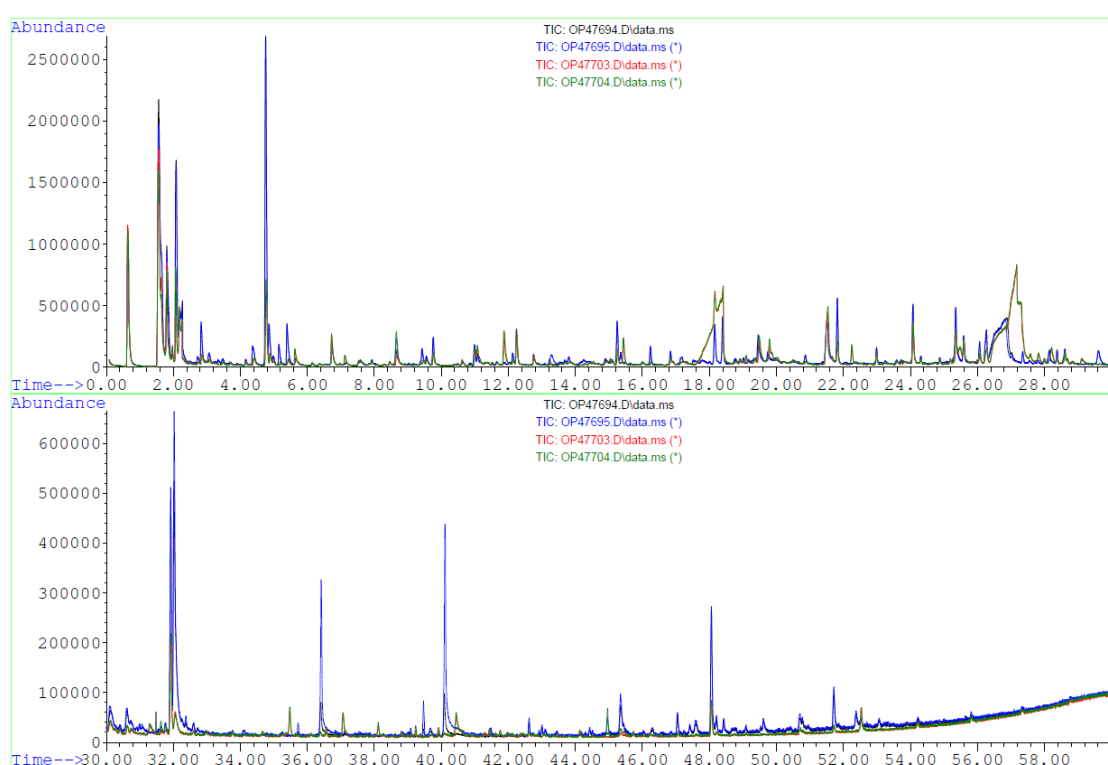


Abb. 166: Pyrogramm von unmodifiziertem Holz (schwarz und blau) und mit **101** modifiziertem Holz (rot und grün).

Gleichzeitig wird gezeigt, dass bei einer Pyrolyse des mit **101** modifizierten Materials keine offensichtlich schädlichen Verbindungen in nennenswerter Menge entstehen, was wiederum den weiterführenden Einsatz als FSM zulässt. Beim Vergleich dieser Modifizierung des Holzes mit **101** mit dementsprechend behandeltem Hanf ergeben sich dieselben Ergebnisse wie bei den anderen Proben.

Neben der Borverbindung **101** wurde auch Holz untersucht, das mit der Borverbindung **134** modifiziert wurde (Abb. 167). Wie schon zuvor bei Hanf waren die Ergebnisse

hinsichtlich des Einflusses auf das Pyrogramm ähnlich dem mit **101** modifizierten Holz. Es wird ebenfalls eine Intensivierung der gleichen Peaks beobachtet. Zu diesen gehören wieder die Furanderivate und Phenol. Auch eluieren nach der Funktionalisierung Benzoessäure und ihre Derivate. Neben Benzoessäure erscheint zusätzlich noch 4-Hydroxybenzoessäure. Dies erfolgt bei **134** jedoch bei geringerer Retentionszeit von 26.9 statt 27.2 min bei dem mit **101** belegten Holz. Somit führt die Verbindung **134** zu denselben Ergebnissen wie **101**.

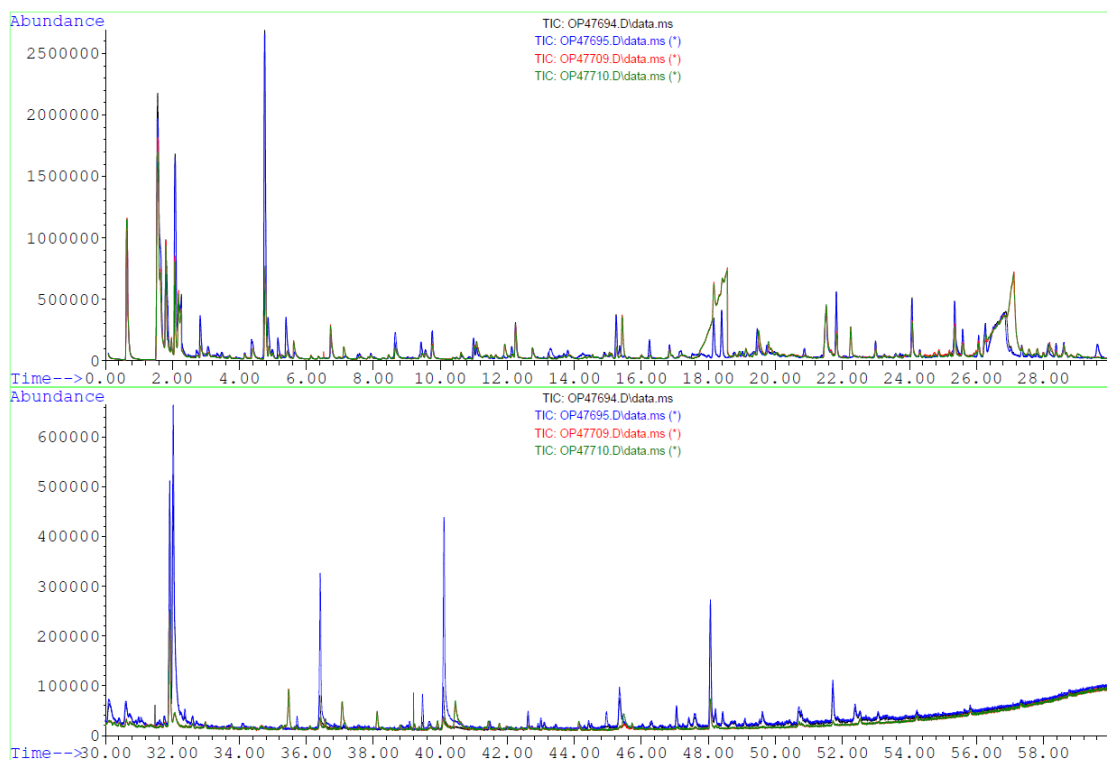


Abb. 167: Pyrogramm von unmodifiziertem Holz (schwarz und blau) und mit **134** modifiziertem Holz (rot und grün).

Bei dieser Probe ist es möglich, die Modifizierung des Materials eindeutig zu bestätigen und es ergeben sich beim Vergleich zu Hanf dieselben Unterschiede, welche auf die zuvor genannte Ursachen zurückzuführen sind.

Durch die Modifizierung von Holz mit T3P<sup>®</sup> (**140**) werden die größten Veränderungen hinsichtlich der Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte hervorgerufen. Jedoch weist auch diese Probe das charakteristische Peakmuster eines lignocellulosischen Materials auf, wodurch der Erhalt der chemischen Grundstruktur bestätigt wird. Auffällig ist, dass einige Peaks der Kohlenhydratabbauprodukte durch die Modifizierung mit **140** nicht mehr oder nur noch in sehr geringem Ausmaß eluieren. Zu diesen gehören u.a. die Signale bei 9.8,



12.8 und 18.2 min (Abb. 168). Besonders auffällig ist dies bei dem breiten Signal bei etwa 27.0 min. Dieses verschwindet nahezu vollständig durch die Modifizierung mit T3P®. Wie auch bei vielen anderen Proben vorher werden einige Signale in der Intensität deutlich gesteigert oder treten neu auf. Vergrößerte Signale sind z. B. das von 5-Methyl-2-furylcarbaldehyd bei 11.1 min (MQ: 94%) und von 1,4,3,6-Dianhydro- $\alpha$ -D-glucopyranose bei 18.9 min (MQ: 96%).

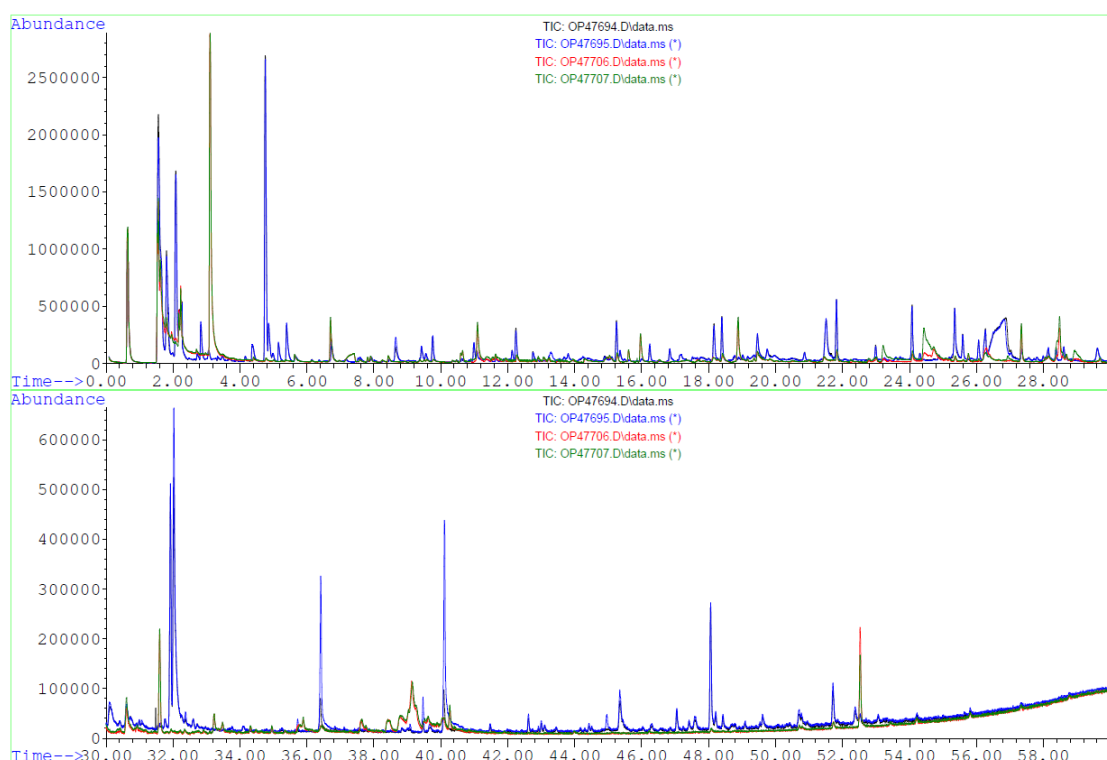


Abb. 168: Pyrogramm von unmodifiziertem Holz (schwarz und blau) und mit **140** modifiziertem Holz (rot und grün).

Die Ligninabbauprodukte werden durch die Modifizierung primär in ihrer Intensität verringert. Die Coniferyl-derivate um 31.8 – 32.2 min werden so stark reduziert, dass diese nur bei der Suche nach der jeweiligen speziellen Massenspur gefunden werden können. Das neu auftretende Signal bei 3.1 min kann dem Triethylamin (MQ: 90%) zugeordnet werden. Das stammte mit großer Wahrscheinlichkeit aus nicht vollständig entferntem, bei der Modifizierung verwendetem Triethylamin (Hilfsbase). Neben diesem wird 1,2,3-Trihydroxybenzol bei 23.7 min sowie Levoglucosenon (MQ: 90%) bei 16.0 min identifiziert. Zusätzlich werden weitere neue Peaks ab einer Retentionszeit von 28.0 min beobachtet. Diese konnten aber keinem speziellen Produkt zugeordnet werden. Die deutlichen Veränderungen des Chromatogramms konnten auch hier auf eine erfolgreiche Modifizierung des Holzes mit **140** zurückgeführt werden. Zusätzlich kann gezeigt werden,

dass neue Verbindungen entstehen. Somit ist diese Verbindung aufgrund der Abbauprodukte bei der Pyrolyse und den sehr guten flammenhemmenden Eigenschaften für eine weitere technische Verwendung im Bereich des Flammsschutzes von lignocellulosischen Materialien gut geeignet.

Bei dem Vergleich von Hanf und Holz, beide modifiziert mit T3P<sup>®</sup>, fällt auf, dass sich in beiden Fällen neue Produkte wie Triethylamin (Hilfsbase) und Levoglucosenon nachweisen lassen.

Bei allen fünf Verbindungen (**99**, **100**, **101**, **134** und **140**), die für die Modifizierung von Hanf und Holz genutzt wurden, konnte durch die Pyrolyse GC/MS gezeigt werden, dass die Modifizierungen erfolgreich waren. Dies wurde aufgrund der veränderten Zusammensetzung der Abbauprodukte klar dargelegt. Es bildeten sich durch die Pyrolyse wenige neue Verbindungen. Alle Modifizierungsreagenzien sind somit für weiterführende, evtl. technische Anwendungen geeignet. Desweiteren waren die Veränderungen durch das jeweilige Reagenz so charakteristisch, dass mit der Pyrolyse GC/MS bestimmt werden könnte, welches FSM verwendet wurde.

#### **4.4 Untersuchung der Zugfestigkeit von Hanffasern, modifiziert mit T3P<sup>®</sup> (**140**) und **99****

Die beiden phosphorhaltigen Anbindungsreagenzien **99** und **140** zeigten bei den vorhergehenden Untersuchungen die besten flammenhemmenden Eigenschaften. Aus diesem Grund wurden nun die Auswirkungen dieser Modifizierungen auf die mechanischen Eigenschaften des Hanfs untersucht. Die für die Analysen hergestellten Proben wiesen eine Abmessung von 50.0 x 20.0 x 0.6 mm auf. Die Funktionalisierung erfolgte unter den Standardbedingungen, die schon von NAMYSLO und KAUFMANN genutzt und in Kap. 3.4.1 und 3.4.2 beschrieben worden waren.<sup>[82]</sup> Dabei kamen Konzentrationen von 7.0 bis 0.5 mmol/g zum Einsatz. Die anschließende Untersuchung der Proben erfolgte in Anlehnung an die DIN EN ISO 13934-1 für textile Flächengebilde. Dabei zeigte sich bei den Untersuchungen, dass die Zugfestigkeit durch die Modifizierung in Abhängigkeit der angebundenen Menge signifikant sinkt. So wies der unmodifizierte Hanf eine Zugfestigkeit von 22.4 MPa auf und der mit 7.0 mmol/g **140** modifizierte lediglich nur noch eine von 6.6 MPa (Tab. 39). Dies entspricht einem Verlust der Festigkeit von 70.0%. Mit sinkender

Anbindungs- und Konzentration des Edukts steigt die Zugfestigkeit bis fast zum Wert des Ausgangsmaterials an. Bei 0.5 mmol/g beträgt der Festigkeitsverlust etwa 5.0%. Die angebundene Stoffmenge von 0.14 mmol/g bei einer Konzentration von 0.5 mmol/g entspricht einem Phosphorgehalt von 1.22%, welches nach EINSELE nicht für einen ausreichenden Flammenschutz genügt.<sup>[54]</sup> Dieser wird ab einem Phosphorgehalt >1.6% erreicht<sup>[54]</sup> und kann bei den Modifizierungen mit **140** ab einem QCO-Wert von etwa 0.20 mmol/g gewährleistet werden. Neben diesem Ergebnis stieg mit zunehmender Anbindungsrate durch die Modifizierung mit **140** das E-Modul der betrachteten Proben an. So weist das unmodifizierte Ausgangsmaterial einen Wert von 53.4 MPa auf. Das E-Modul kann bei einer Konzentration von 1.0 mmol/g bis auf 59.0 MPa gesteigert werden (Tab. 39, 1.0 mmol/g). Der zuvor beschriebene Verlust der Zugfestigkeit durch die Funktionalisierung lässt sich u.a. mit dem Rückgang von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Cellulosemolekülen erklären, da die Modifizierung an freien Hydroxylgruppen der Cellulose und Hemicellulose erfolgte.

**Tab. 39:** Ergebnisse der mechanischen Untersuchung an mit **140** (T3P®) modifiziertem Hanf.

Konzentration [mmol/g]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	E-Modul [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]
<b>unmod.</b>	–	–	53.4 ± 5.2	22.4 ± 6.1
<b>7.0</b>	24.9	0.78	57.1 ± 0.4	6.6 ± 0.9
<b>3.5</b>	20.2	0.63	56.6 ± 2.4	8.40 ± 0.8
<b>1.0</b>	8.4	0.26	59.0 ± 0.9	10.2 ± 0.6
<b>0.7</b>	8.6	0.27	57.3 ± 1.9	14.5 ± 7.1
<b>0.5</b>	4.6	0.14	55.4 ± 3.2	21.3 ± 0.8

Gleichzeitig kann durch den Modifizierungsprozess die Kettenlänge der Cellulose verändert worden sein, was sich dann ebenfalls negativ auf die Zugfestigkeit auswirken würde.

Die Modifizierung von Hanf mit **99** führte zu ähnlichen Ergebnissen wie zuvor die mit **140**. Auch hier wurde die Zugfestigkeit von unmodifiziertem Hanf deutlich auf 12.3 MPa reduziert (Tab. 40). Dieses entspricht einem Festigkeitsverlust von 55.0%. Dieser Wert ist auffällig hoch, jedoch deutlich geringer als die Reduzierung mit T3P® (**140**) von 70%.

Tab. 40: Ergebnisse der mechanischen Untersuchung von mit **99** modifiziertem Hanf.

Konzentration [mmol/g]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	E-Modul [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]
unmod.	-	-	53.4 ± 5.2	22.4 ± 6.1
7.0	11.7	0.44	53.7 ± 9.0	12.3 ± 3.6
3.5	4.3	0.16	51.3 ± 1.5	17.0 ± 6.2
1.0	2.1	0.08	45.1 ± 0.8	24.0 ± 1.5
0.7	1.8	0.07	45.9 ± 1.0	27.9 ± 1.3
0.5	2.0	0.07	48.5 ± 3.5	31.0 ± 3.7

Die Differenz bei den Zugfestigkeiten zwischen **99** und **140** kann auf die unterschiedlich angebundenen Stoffmengen zurückgeführt werden. Aus Tab. 39 und Tab. 40 geht hervor, dass bei gleicher gebundener Stoffmenge von **99** und **140** auch der Festigkeitsverlust nahezu identisch ist. Somit wird die Veränderung nicht primär durch die Struktur der genutzten Modifizierungsreagenzien, sondern von der angebundenen Stoffmenge verursacht. Dieses bestätigt wiederum, dass die Wasserstoffbrückenbindungen einen nennenswerten Einfluss auf die Festigkeit des Materials haben. Auffällig bei den Modifizierungen mit **99** war bei Konzentrationen von 0.7 bis 0.5 mmol/g, dass die Zugfestigkeit gegenüber der Referenz zunächst anstieg, bevor sie bei höheren Konzentrationen wieder stark abnimmt. Dieser Anstieg, könnte mit den neuen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem P=O des Reagenzes und den OH-Gruppen der Cellulose oder einer Quervernetzung durch das Modifizierungsreagenz erklärt werden. Da bei der Modifizierung (Konzentrationen von 1.0 bis 7.0 mmol/g) mit **99** die Zugfestigkeit genauso wie bei **140** verändert wurde, ist auch hier wieder ein Kompromiss zwischen Flammenschutz und Zugfestigkeit zu finden. Der bei den Modifizierungen erreichte maximale Phosphoranteil beträgt bei einem QCO-Wert von 0.44 mmol/g 1.3%. Dieses reichte nach EINSELE ebenfalls nicht aus, um einen effektiven Flammenschutz zu erhalten. Um den notwendigen Phosphoranteil zu erreichen, müsste der QCO-Wert von **99** in diesem Fall gesteigert werden, welches wiederum eine weitere Abnahme der Zugfestigkeit zur Folge hätte. So könnte die Zugfestigkeit beim Erreichen der effektive Phosphorkonzentration im Vergleich zu **140** deutlich geringer sein. Somit ist das T3P® hinsichtlich Festigkeit und Flammschutz dem **99** als Modifizierungsreagenz zu bevorzugen. Der Tab. 40 ist zusätzlich noch zu entnehmen, dass das E-Modul bei der Modifizierung mit **99** im Vergleich zum unmodifizierten Hanf nicht gesteigert wird. Innerhalb der modifizierten

Proben wird das E-Modul, wie auch bei **140**, mit zunehmender angebundener Stoffmenge ebenfalls vergrößert. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Verbindungen **99** und **140** die Zugfestigkeit des Materials bei hohen Konzentrationen deutlich senken. Generell gilt, je mehr dieser Reagenzien angebunden wurde, desto mehr sank die Zugfestigkeit (vgl. Tab. 39 und Tab. 40). Eine Ausnahme bildet dabei jedoch, wie zuvor schon erwähnt, Verbindung **99**. Es ist zu erwarten, dass Untersuchungen weiterer Proben, die mit anderen aktivierten Carbonsäuren modifiziert wurden, zu ähnlichen Ergebnissen führen könnten.

#### 4.5 Dauerhaftigkeit von mit T3P<sup>®</sup> modifiziertem Hanf und Holz

Das neue Flammschutzmittel **140** konnte an Hanf und Holz erfolgreich angebunden werden. Durch verschiedene Analysen zeigte sich, dass diese Verbindung einen exzellenten Flammschutz hervorruft. Daneben wurde getestet, wie gut die Dauerhaftigkeit der Modifizierung ist. Dafür wurden mit **140** (T3P<sup>®</sup>) modifizierte Hanfproben über 24 h bei 80 °C in destilliertem Wasser mittels Parallelsynthesegrät geschüttelt. Anschließend wurden diese mit einem Gemisch aus Toluol, Methanol und Aceton (4:1:1) extrahiert und getrocknet. Anhand dieses Prozesses kann mit dem auftretenden Massenverlust (Tab. 41) gezeigt werden, dass ein Teil des Reagenzes durch Hydrolyse entfernt wurde. Auffällig dabei ist jedoch, dass bei fast allen Proben annähernd die gleiche Substanzmenge entfernt wurde (Tab. 41). Es wurden unabhängig von der zuvor kovalent gebundenen Stoffmenge von **140** zwischen 4% und 8% entfernt (Tab. 41). Da die durch Hydrolyse abgebaute Menge nicht mit der angebundenen Stoffmenge korrelierte, ist davon auszugehen, dass nicht nur das Reagenz **140**, sondern auch ein Teil der Grundstruktur des Hanfs entfernt wurde. Dies konnte durch thermogravimetrische Analysen bestätigt werden. So werden die Temperaturen der zweiten Abbaustufe von 286 °C und einem Massenverlust von 49.0% vor der Hydrolyse in vielen Fällen auf 257 °C und 40.0% reduziert. Da die Werte nach der Hydrolyse nicht wieder angestiegen waren, kann erwartet werden, dass ein Flammschutz trotz der Reaktionsbedingungen (80 °C), immer noch vorhanden war, was mittels TGA bestätigt wurde.

**Tab. 41:** Ergebnisse der Hydrolyse von mit T3P<sup>®</sup> modifiziertem Hanf über 24 h bei 80 °C.

Konzentration [mmol/g]	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Massenverlust [mg] / [%]		WPG hyd. [%]	QCO hyd. [%]	Verlust bez. auf das Reagenz [%]
<b>7.0</b>	23.4	0.73	4.0	6.8	15.0	0.46	36.0
<b>7.0</b>	26.0	0.81	5.0	7.6	16.4	0.51	36.8
<b>7.0</b>	25.4	0.80	4.0	6.4	17.4	0.54	31.5
<b>3.5</b>	18.8	0.59	4.6	7.2	10.2	0.32	45.5
<b>3.5</b>	19.9	0.62	4.1	6.5	12.0	0.38	39.5
<b>3.5</b>	22.0	0.69	4.3	6.7	13.8	0.43	37.5
<b>1.0</b>	8.2	0.26	2.6	4.7	3.0	0.10	62.6
<b>1.0</b>	8.2	0.26	2.4	4.2	3.6	0.11	55.8
<b>1.0</b>	8.9	0.28	3.4	6.1	2.2	0.07	74.8

Die Resultate nach der Behandlung mit Wasser blieben gleich. Die Ergebnisse zeigen, dass die Modifizierung des mit **140** modifizierten Hanfs eine hohe Dauerhaftigkeit aufweist. Dadurch kann ein langfristiger und effektiver Flammenschutz gewährleistet werden.

Ebenso wie der mit **140** modifizierte Hanf wurde auch das so mit **140** behandelte Kiefernholz auf die Dauerhaftigkeit der Modifizierung untersucht. Für die Prüfung wurden jeweils fünf unmodifizierte und modifizierte Prüfkörper hergestellt. Die mit **140** behandelten wiesen vor der Modifizierung eine Gesamtmasse von 50.044 g auf. Durch die Modifizierung mit einer Konzentration von 1.75 mmol/g T3P<sup>®</sup> bei 120 °C über einen Zeitraum von 24 h konnte das Gesamtgewicht auf 55.103 g gesteigert werden. Somit wurden insgesamt 5.058 g des Reagenzes angebunden. Dies entsprach den WPG- und QCO-Werten von 10.1% und 0.32 mmol/g. Daraus resultierte ein Phosphorgehalt von 2.7%, der nach EINSELE für einen Flammenschutz ausreichend ist.<sup>[54]</sup> Bestätigt wird das durch die Ergebnisse der TGA vor der Bewitterung der hergestellten Proben. Hier wurden die für ein phosphorhaltiges FSM charakteristischen Veränderungen beobachtet. So wurde der zweite Abbauschritt von 345 auf 248 °C und dessen Massenverlust auf 43% verringert. Der dritte Schritt wurde, wie erwartet, zu höheren Temperaturen auf 489.1 °C verschoben und dessen Massenverlust auf 31% vergrößert. Gleichzeitig konnte der Rückstand noch auf 24% angehoben werden. Die hergestellten Proben wurden hinsichtlich der Beständigkeit der Modifizierung mittels Auswaschversuchen untersucht. Die Prüfung erfolgte nach der

EN 84: „*Wood preservatives-accelerated ageing of treated wood prior to biological testing-leaching procedure*“ durch die BAM in Berlin. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen. Die fünf mit **140** modifizierten Holzproben der Dimension 50.0 x 25.0 x 12.5 mm wurden nach der Modifizierung in ein Probengefäß überführt und mit Gewichten beschwert, um ein Aufschwimmen zu vermeiden. Anschließend wurden diese mit ausreichend Wasser bedeckt und die Probenbehälter in einen Vakuumexsikkator überführt, wo sie einem Druck von 4.0 kPa für 20 min ausgesetzt wurden. Die Proben wurden weitere 2 h in dem Probenbehälter belassen. Das Wasser wurde entfernt und durch neues ersetzt. Daraufhin wurden über einen Zeitraum von 14 Tagen insgesamt neun Wasserwechsel vorgenommen. Damit die Proben mit Wasser bedeckt blieben, wurden jeweils  $\frac{3}{4}$  des Volumens entfernt. Zwei Wechsel erfolgten am Ende des ersten und des zweiten Tages. Die restlichen erfolgten in dem verbleibenden Zeitraum. Die Intervalle betrugen dabei nicht weniger als ein Tag und nicht mehr als drei Tage. Durch die Bewitterung nach der EN 84 wurde das Gewicht aller Referenzproben von 53.352 g auf 51.631 g verringert (Tab. 42), was einem durchschnittlichen Massenverlust von 3.2% entspricht.

**Tab. 42:** Ergebnisse der Bewitterung der unmodifizierten und extrahierten Kiefernholz-Referenzproben nach EN 84.

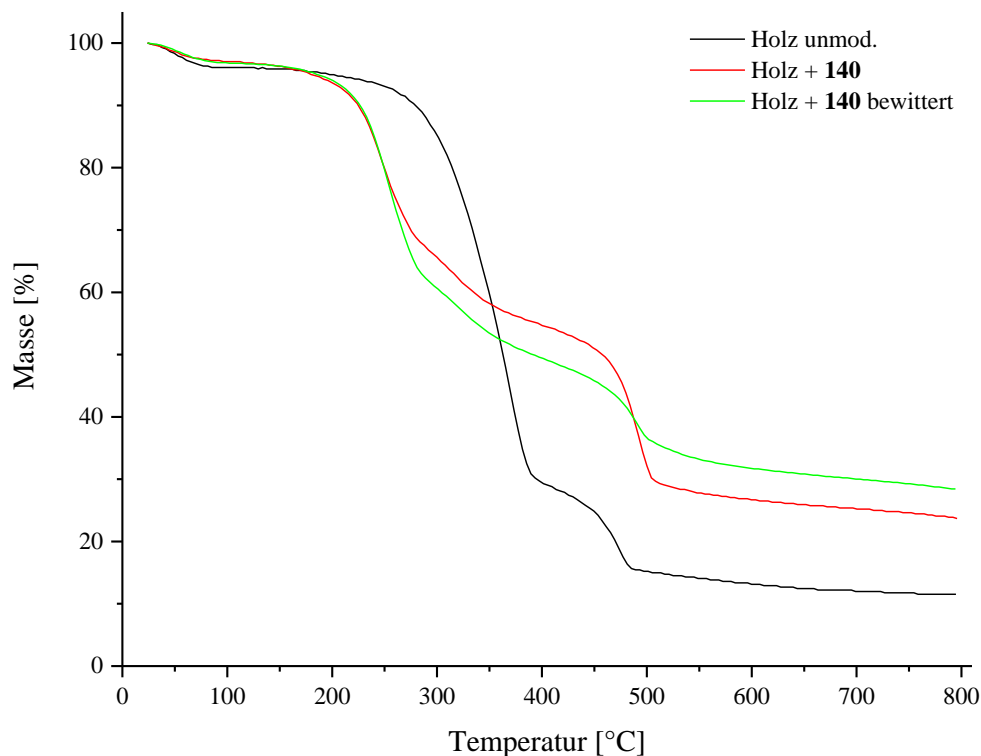
Probe	Gewicht vor der Bewitterung [g]	Gewicht nach der Bewitterung [g]	Differenz [g]	Differenz [%]
<b>1</b>	10.937	10.546	0.391	3.6
<b>2</b>	10.887	10.501	0.386	3.5
<b>3</b>	9.999	9.767	0.232	2.3
<b>4</b>	10.606	10.279	0.327	3.1
<b>5</b>	10.923	10.538	0.385	3.5
<b>Gesamt</b>	53.352	51.631	1.721	3.2

Es wurde erwartet, dass auch die modifizierten Proben einen Gewichtsverlust in denselbem Ausmaß aufweisen. Aus Tab. 43 geht hervor, dass auch die modifizierten Proben durch die Auswaschversuche an Gewicht verloren hatten. Die Reduzierung des Gewichts lag bei diesen Prüfkörpern im Mittel bei 3.1%.

**Tab. 43:** Ergebnisse der Bewitterung nach EN 84 der mit T3P<sup>®</sup> modifizierten Kiefernholzproben.

Probe	Gewicht vor der Modifizierung [g]	Gewicht vor der Bewitterung [g]	Gewicht nach der Bewitterung [g]	Differenz [g]	Differenz [%]
<b>1</b>	10.631	11.677	11.272	0.405	3.5
<b>2</b>	9.537	10.580	10.276	0.304	2.9
<b>3</b>	9.631	10.657	10.337	0.320	3.0
<b>4</b>	9.534	10.523	10.212	0.311	3.0
<b>5</b>	10.711	11.667	11.279	0.388	3.3
<b>Gesamt</b>	50.044	55.103	53.419	1.684	3.1

Dieser Wert ist geringfügig kleiner als der der unmodifizierten Proben. Somit ist davon auszugehen, dass bei den Bewitterungsversuchen nicht das angebundene Reagenz, sondern, wie zuvor bei der Referenz, nur Bestandteile der Holzstruktur ausgewaschen wurden.

**Abb. 169:** TGA von unmodifiziertem und mit **140** modifiziertem Kiefernholz, vor und nach der Bewitterung.



Durch die thermogravimetrische Analyse der bewitterten Proben konnte bestätigt werden, dass T3P<sup>®</sup> fast nicht ausgewaschen worden war. So betrug die Temperatur des zweiten Abbauschriffs vor der Bewitterung der Proben 248 °C (Abb. 169 und Tab. 44) und der Massenverlust dieser Stufe 31%. Nach der Auswaschung wurden diese Werte auf 256 °C und 37% angehoben (Tab. 44), was mit einer geringfügig negativen Beeinflussung des Flammsschutzes gleichzusetzen ist und zeigt, dass eine geringe Menge des Reagenzes entfernt wurde. Für den dritten Abbauschrift ist (Tab. 44 und Abb. 169) ein sehr ähnliches Verhalten zu erkennen. In diesem Schritt wurde die Temperatur von 489 auf 495 °C angehoben, was jedoch einer Verbesserung des Flammsschutzes gleichzusetzen ist.

**Tab. 44:** Ergebnisse der TGA von unmodifiziertem und mit **140** modifiziertem Kiefernholz. Das modifizierte wurde vor und nach der Bewitterung untersucht.

Probe	Temperatur	Massenverlust	Temperatur	Massenverlust
	2. Abbauschrift	2. Abbauschrift	3. Abbauschrift	3. Abbauschrift
	[°C]	[%]	[°C]	[%]
<b>Holz unmod.</b>	345.9	67.3	469.4	17.1
<b>Holz + 140</b>	248.2	31.3	489.1	30.8
<b>Holz + 140 bewittert</b>	256.3	36.6	495.2	20.6

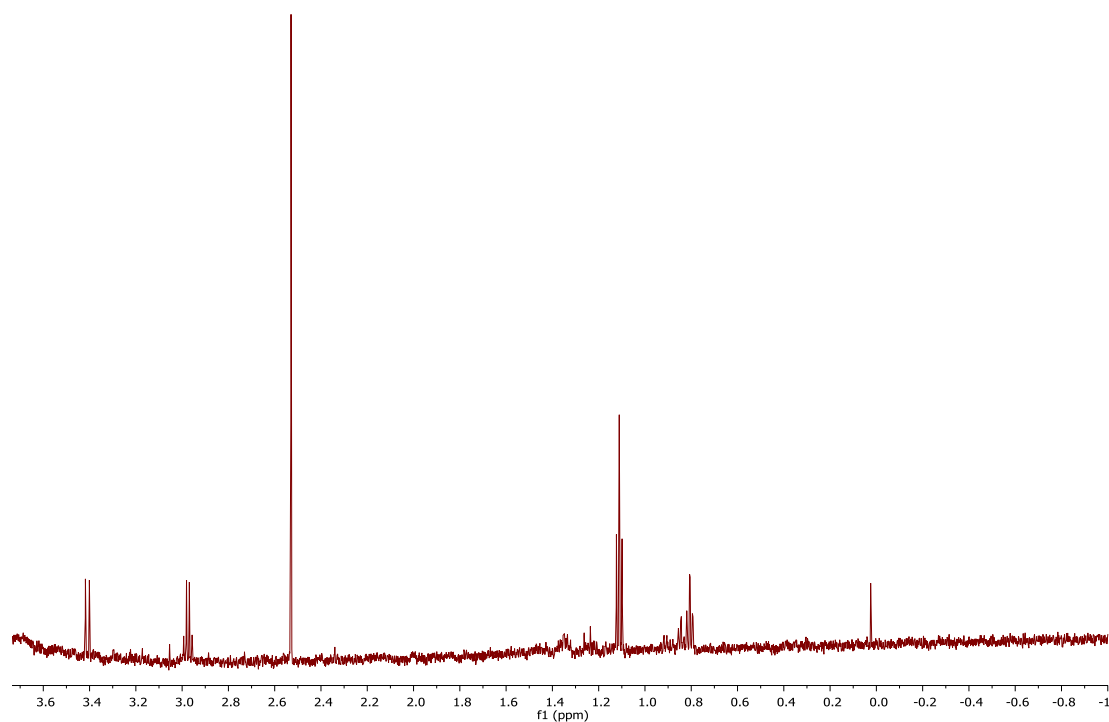
Der Massenverlust wurde durch die Auswaschversuche von 31 auf 21% verringert und somit negativ beeinflusst. Der Rückstand der modifizierten Proben konnte andererseits von 24 auf 28% gesteigert werden (Tab. 45).

**Tab. 45:** Rückstand nach der TGA der untersuchten Kiefernholzproben.

Probe	Rückstand
	[%]
<b>Holz unmod.</b>	11.4
<b>Holz + 140</b>	23.7
<b>Holz + 140 bewittert</b>	28.3

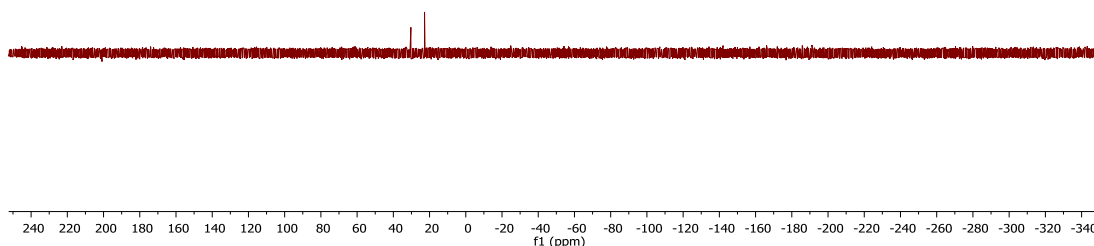
Da durch die Bewitterung der zweite und dritte Abbauschrift sowie der Rückstand nur geringfügig, sowohl positiv als auch negativ beeinflusst wurden, blieb der Flammsschutz nach den Auswaschversuchen vollständig erhalten. Mit den beobachteten Ergebnissen hinsichtlich Gewichtsverlust und leicht verändertem thermischen Abbauverhalten in der

TGA ist davon auszugehen, dass das angebundene T3P<sup>®</sup> durch Umwelteinflüsse anfänglich in nur geringem Ausmaß entfernt wird und so keine nennenswerte Belastung der Umwelt erfolgt. Somit erfolgt ein langfristiger und effektiver Schutz des Holzes gegen Flammen. Zur Ermittlung der Identität des entfernten Materials wurden ein <sup>1</sup>H-NMR und ein <sup>31</sup>P-NMR herangezogen. In dem <sup>1</sup>H-NMR (Abb. 170) waren bei einer intensiven Vergrößerung bei etwa 0.8, 1.1, 2.5, 3.0 und 3.4 ppm die einzigen Signale des Auswaschwassers zu erkennen. Ein Teil dieser Signale, wie die bei 0.8 oder 1.1 ppm, könnten den CH<sub>3</sub>-Gruppen der *n*-Propylreste des ausgewaschenen Anbindungsreagenzes zugeordnet werden. Durch das <sup>31</sup>P-NMR kann ebenfalls bestätigt werden, dass ein kleiner Teil des T3P<sup>®</sup> ausgewaschen wurde.



**Abb. 170:** Stark vergrößertes <sup>1</sup>H-NMR des ersten Auswaschwassers in D<sub>2</sub>O von den mit T3P<sup>®</sup> modifizierten Holzproben.

Im Spektrum der Auswaschlösung sind zwei Signale bei etwa 30.0 ppm zu erkennen (Abb. 171). Diese können aufgrund der chemischen Verschiebung Teilen des T3P<sup>®</sup> zugeordnet werden. Diese Ergebnisse aus den NMR-Untersuchungen in Verbindung mit den nahezu identischen Gewichtsverlusten der modifizierten und unmodifizierten Proben zeigen, dass es sich bei der entfernten Menge an T3P<sup>®</sup> nur um einen geringen Anteil handeln kann.



**Abb. 171:**  $^{31}\text{P}$ -NMR des ersten Auswaschwassers in  $\text{D}_2\text{O}$  von den mit  $\text{T3P}^{\text{®}}$  modifizierten Holzproben.

Eine zusätzlich beobachtete einsetzende Schimmelbildung auf der Probenoberfläche in feuchter Umgebung (hohe Luftfeuchtigkeit) ist ein Nachteil, der durch die Modifizierung mit **140** und das dadurch erhöhte Nährstoffangebot verursacht wird (weiße Stellen, Abb. 172).



**Abb. 172:** Modifizierte Proben nach der Bewitterung, welche in einer feuchten Umgebung begannen zu schimmeln.

Dieses Verhalten könnte jedoch zeigen, dass das angebundene  $\text{T3P}^{\text{®}}$  und die ausgewaschenen Bestandteile höchstwahrscheinlich nicht umweltschädlich sind. Weiterhin folgt daraus, dass auf die Einsatzbereiche des modifizierten Holzes genauer geachtet werden muss, aber die Entsorgung und die Umweltverträglichkeit ein deutlich verringertes Problem darstellen können. Somit ist es mit dem  $\text{T3P}^{\text{®}}$  gelungen, Hanf und Holz effektiv, dauerhaft und auch umweltverträglich vor Flammen zu schützen.

#### 4.6 Kontaktwinkel von modifiziertem Hanf und Holz

Die Kontaktwinkelmessungen erfolgten sowohl bei den Proben, die mit potenziellen Flammschutzmitteln modifiziert waren, als auch bei solchen, die gezielt zu einer

Hydrophobisierung wie im Falle des Lotusblatts oder bei einigen Insekten führen sollten.<sup>[100,101,125]</sup> Diese extrem wasserabweisenden natürlichen Oberflächen sind nanostrukturiert und sorgen genauso wie wachsartige Oberflächen für eine starke Hydrophobisierung des Materials mit selbstreinigenden Eigenschaften.

Auffällig bei den Messungen der Kontaktwinkel ist, dass die hier eingesetzten Verbindungen, die einen guten Flammschutz aufweisen, gleichzeitig auch hydrophil sind. So wurde Holz mit den neuen Flammschutzmitteln **99** und **140** deutlich hydrophiler (Tab. 46). Bestimmt wurden Kontaktwinkeln von 42.9° und 35.8°, welche signifikant kleiner sind als der des unmodifizierten Kiefernholzes mit 62.9°. Daneben kommt es auch durch die Modifizierung mit der aktivierten Zimtsäure **108** zur Herabsetzung des Kontaktwinkels (KW), wobei ein Winkel von 34.9° erreicht wird.

**Tab. 46:** Kontaktwinkel von ausgewähltem modifiziertem Holz (n.b. = nicht bestimmbar).

Material	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Kontaktwinkel $\Theta \pm \Delta\Theta$ [°]
<b>Holz</b> Kiefer	-	-	62.9
<b>Holz</b> Kiefer extrahiert	-	-	104.5 ± 13.0 <sup>[87]</sup>
<b>Polypropylen</b>	-	-	104.0 <sup>[143]</sup>
<b>Holz + 99</b>	16.9	0.63	42.9 <sup>[84]</sup>
<b>Holz + 100</b>	24.7	0.81	86.4 ± 3.4
<b>Holz + 101</b>	3.7	0.16	80.6 ± 10.4
<b>Holz + 102</b>	0.2	0.01	66.2 ± 1.7
<b>Holz + 105</b>	54.1	2.05	80.1 ± 3.5
<b>Holz + 107</b>	6.7	0.41	n. b.
<b>Holz + 108</b>	6.8	0.52	34.9
<b>Holz + 109</b>	6.1	0.47	104.5 ± 14.5
<b>Holz + 115</b>	12.2	0.38	121.4 ± 3.5
<b>Holz + 116</b>	-1.5	-	91.5 ± 0.5
<b>Holz + 117</b>	5.2	0.74	75.0 ± 2.9
<b>Holz + 119</b>	-1.2	-	79.6 ± 6.3
<b>Holz + 134</b>	4.7	0.22	122.6 ± 3.3
<b>Holz + 140</b>	19.3	0.61	35.8 ± 4.7
<b>Holz + 153</b>	2.9	0.03	138.9 ± 5.8

Durch die Modifizierung mit den Verbindungen **99**, **108** und **140** wurde die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme aufgrund der besseren Benetzbarkeit der Oberfläche deutlich gesteigert. Hervorgerufen werden kann dies bei **99** und **140** durch die gesteigerte

Polarität der modifizierten Oberfläche. Wie Tab. 46 zu entnehmen ist, führen die meisten Verbindungen zu keiner signifikanten Steigerung des Kontaktwinkels. Die Werte lagen fast alle um ca.  $80^\circ \pm 10^\circ$ , sodass durch die Modifizierung mit diesen Verbindungen keine deutliche Veränderung der Benetzbarkeit zu erkennen ist. Selbst unpolare Substanzen wie **117** oder **119** konnten den Kontaktwinkel nicht sonderlich steigern. Auffällig ist jedoch, dass bei **116** bei gleichbleibender Masse ein Kontaktwinkel von mehr als  $90^\circ$  zu finden ist. Dies bedeutet, dass eine Modifizierung in einem gewissen Ausmaß erfolgt ist. Die eingesetzten Verbindungen **115**, **134** und **153** führten abweichend davon zu deutlich verbesserten wasserabweisenden Eigenschaften. Mit der aktivierten Behensäure (**115**) kann ein Kontaktwinkel von  $121.4^\circ$  erreicht werden, was die Wasseraufnahme des Materials stark verringert und so die Beständigkeit verbessert.

Dieser Wert wurde mit einer angebundenen Stoffmenge von 0.38 mmol/g erreicht. Mit der Verbindung **134** kann mit einem Drittel weniger Substanz (0.22 mmol/g) ebenfalls ein Kontaktwinkel von  $122.6^\circ$  herbeigeführt werden. Besonders hervorzuheben ist jedoch das POSS-Derivat **153**. Mit diesem kann die Oberfläche signifikant hydrophobisiert werden, sodass diese mit einem KW von  $138.9^\circ$ , fast als superhydrophob gilt (Abb. 173).



Abb. 173: Wassertropfen auf mit POSS modifiziertem Holz (links) und Hanf (rechts).

Als superhydrophob wird eine Oberfläche bezeichnet, die einen Kontaktwinkel um  $150^\circ$  aufweist. Dann wird auch von dem sogenannten Lotuseffekt oder von selbstreinigenden Oberflächen gesprochen.<sup>[101,102]</sup> Dieser sehr hohe Wert im Falle von **153** konnte mit einer angebundenen Stoffmenge von nur 0.03 mmol/g erzielt werden. Somit kann mit sehr wenig Substanz **153** eine Oberfläche hergestellt werden, die einen um etwa  $20.0^\circ$  höheren Kontaktwinkel aufweist als die mit **115** und **134** modifizierten Proben (Abb. 173).



**Abb. 174:** Abbildung eines Hanfgewebestücks mit **153** (POSS modifiziert). Mit Wassertropfen auf der Oberfläche, bei der Bestimmung des Kontaktwinkels (links). Rechts: Mikroskopaufnahme des Gewebestücks. In beiden Aufnahmen ist die sehr raue und strukturierte Oberfläche zu erkennen, durch die Messungen erschwert bzw. verhindert wurden.

Das POSS-Derivat (**153**) ist somit eine äußerst effektive Verbindung zur Hydrophobisierung von Oberflächen. Zugleich ist es umweltfreundlich, da bei einer thermischen Zersetzung primär nur Abbauprodukte entstehen, die von der Natur wieder verarbeitet werden können. Der Vorteil der eingesetzten aktivierten Behensäure (**115**) ist, dass die Carbonsäure natürlich vorkommt und eine thermische Zersetzung zu keinen schädlichen Abbauprodukten führt. Aus diesen Gründen sind **115** und **153** für eine Hydrophobisierung den anderen Verbindungen vorzuziehen. Die Bestimmung des Kontaktwinkels der modifizierten Hanfproben war aufgrund der natürlichen rauen Oberflächenstruktur nur in wenigen Fällen erfolgreich (vgl. Abb. 174). Durch die Kombination aus Gewebestruktur mit der guten natürlichen Wasseraufnahmefähigkeit von Hanf wurde der Wassertropfen sofort vom Material aufgenommen. Dies führte dazu, dass in vielen Fällen kein Kontaktwinkel ermittelt werden konnte. Auch die raue Oberfläche erschwerte bzw. verhinderte in vielen Fällen eine Messung.

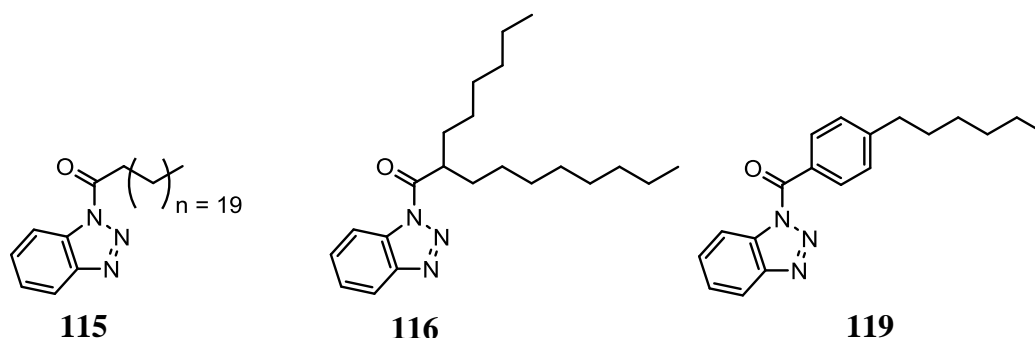
**Tab. 47:** Kontaktwinkel von ausgewähltem modifiziertem Hanf.

Material	WPG [%]	QCO [mmol/g]	Kontaktwinkel $\Theta \pm \Delta\Theta$ [°]
Hanf	-	-	n. b.
Polypropylen	-	-	104.0 <sup>[143]</sup>
Hanf + 102	4.9	0.14	n. b.
Hanf + 107	2.9	0.08	n. b.
Hanf + 108	1.9	0.12	n. b.
Hanf + 116	0.2	0.01	109.1 $\pm$ 10.4
Hanf + 117	2.1	0.29	74.2 $\pm$ 0.3
Hanf + 153	2.5	0.03	140.3 $\pm$ 0.1

Zu den Ausnahmen gehören Modifizierungen mit den Reagenzien **116**, **117** und **153** (Tab. 47). Bei den anderen Verbindungen war aufgrund der erfolgreichen Messungen bei Holz davon auszugehen, dass die Kontaktwinkel für Hanf denen von Holz in etwa entsprechen. Gestützt wird diese Annahme dadurch, dass diese Verbindungen **116**, **117** und **153** ähnliche Kontaktwinkel wie bei Holz zeigen (Tab. 46 und Tab. 47). Besonders hervorzuheben ist erneut **153**, da hier ebenfalls mit einer geringen angebundenen Stoffmenge (0.03 mmol/g) eine gute Hydrophobisierung (KW: 140.3°) erreicht wird. Somit sollte das verwendete POSS-Derivat **153** zur Hydrophobisierung von Oberflächen bevorzugt verwendet werden.

## 5 Herstellung von naturfaserverstärktem Polypropylen

Zusätzlich wurde im Verlauf der Arbeit untersucht, ob sich eine Modifizierung mit ausgewählten aktivierten Carbonsäuren positiv auf die Herstellung und die Eigenschaften von naturfaserverstärkten Kunststoffen (NFK) auswirkt. Zur Herstellung der NFK wurden zum einen unmodifizierte Hanffasern der Firma SACHSENLEINEN mit Polypropylen compoundiert.



**Abb. 175:** Überblick über die für die Modifizierung von Hanffasern genutzten aktivierten Carbonsäure. Diese Fasern wurden anschließend zur Herstellung der NFKs genutzt.

Um die Haftvermittlung und somit die mechanischen Eigenschaften der NFKs zu verändern, wurden die Hanffasern gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit den Verbindungen **115**, **116**, und **119** modifiziert (Abb. 175). Die drei eingesetzten Verbindungen wurden ausgewählt, da sie aufgrund ihrer langen Alkylketten von bis zu 22 C-Atomen die Oberfläche der sonst sehr polaren und hydrophilen Hanffasern deutlich hydrophobisieren. Dies wurde im vorhergehenden Kap. 4.6 mit den gesteigerten Kontaktwinkeln beschrieben. Eine solche hydrophobe Oberfläche kann die Haftung zwischen den polaren Hanffasern und dem unpolaren Polypropylen verbessern und sich somit positiv auf die mechanischen Eigenschaften des Verbundwerkstoffs auswirken. Daneben wurde ein „Verkett“ der Alkylketten der angebundenen Carbonsäuren mit den Ketten des Polypropylens erwartet, was sich ebenfalls positiv auswirken sollte. Die Modifizierung erfolgte analog der allgemeinen Vorgehensweise in abs. DMF mit Triethylamin und DMAP über 24 h bei 120 °C. Zum Einsatz kamen eine Eduktkonzentration von 1.5 mmol/g und die in der Abb. 175 dargestellten Reagenzien.

Erreicht wurden mit allen drei Substanzen WPG-Werte zwischen 1.5 und 7.5% (Tab. 48). Schwankungen dieser Werte waren primär auf die Inhomogenität des Naturmaterials zurückzuführen. Die Stoffmengen der angebundenen Substanzen entsprachen dem



üblichen eingesetzten Haftvermittleranteil bei NFKs. Oft wird mit Maleinsäureanhydrid gepropftes Polypropylen (MAPP) mit einem Anteil von 3.0% bis 5.0% als Haftvermittler verwendet.<sup>[61,63,66]</sup>

**Tab. 48:** Ergebnisse der Modifizierungen von Hanffasern mit **115**, **116**, **119** für die NFK-Herstellung.

Verbindung	WPG [%]	QCO [mmol/g]
<b>115</b>	5.4 – 7.5	0.17 – 0.23
<b>116</b>	1.5 – 1.7	0.06 – 0.07
<b>119</b>	2.2 – 3.3	0.12 – 0.17

Bei den Modifizierungen könnten mit den Verbindungen **115** und **119** sehr ähnliche Stoffmengen von ca. 0.17 mmol/g angebunden werden. Die Verbindung **116** wies eine um 50% geringere Anbindungsrate auf.



**Abb. 176:** Gleiches Erscheinungsbild für modifizierte und unmodifizierte Hanffasern nach dem Einarbeiten in Polypropylen.

Bei der jeweiligen Compoundierung der modifizierten sowie der unmodifizierten Fasern mit Polypropylen konnte bereits eine bessere Mischbarkeit der modifizierten Fasern mit dem PP beobachtet werden. Nach der Compoundierung werden jeweils Brocken, wie in Abb. 176 gezeigt, erhalten. Bei der anschließenden Granulierung für das nachfolgende Spritzgießen wird deutlich, welche der Fasern tatsächlich modifiziert waren. Die unmodifizierten Hanffasern weisen nach dem Zerkleinern kaum die Struktur eines Granulats auf (Abb. 177, links), sondern haben nach wie vor eine Faserstruktur. Es wird deutlich, dass sich die polaren Fasern nur schwer mit den unpolarem PP mischen lassen. Ein ganz anderes Ergebnis wurde bei allen modifizierten Fasern beobachtet. Die Fasern konnten gut mit dem PP zu compoundiert werden. Hier können die Blöcke, wie jene aus der Abb. 176, leichter zerkleinert und ein definiertes Granulat erzeugt werden (Abb. 177).



**Abb. 177:** NFK von unmodifiziertem Hanf mit PP (links), mit **115** (links, Mitte), mit **116** (rechts, Mitte) und mit **119** (rechts) modifizierten Hanffasern nach dem Compoundieren und Schreddern.

An diesem Verhalten beim Zerkleinern der NFK ist bereits schon ersichtlich, dass sich die Modifizierung der Fasern positiv auf die Verarbeitbarkeit und die Compoundierung auswirkt.



**Abb. 178:** NFK-Prüfkörper von unmodifiziertem Hanf (links) und modifiziertem Hanf nach der Modifizierung mit **115** (Mitte links), **116** (Mitte rechts) und **119** (Rechts).

Gleichzeitig wird durch die Modifizierung das Herstellen der Prüfkörper nach DIN EN ISO 527-1 im Spritzgussverfahren signifikant erleichtert. Die Produktion der Prüfkörper wie in Abb. 178 mit dem unmodifizierten Hanf/PP-Compound führte hingegen zu Problemen und Schwierigkeiten beim Spritzguss.

Anschließend wurden einige NFK-Proben der Bestimmung mechanischer Eigenschaften unterzogen, wie der Zugfestigkeit, des E-Moduls und der Schlagzähigkeit.

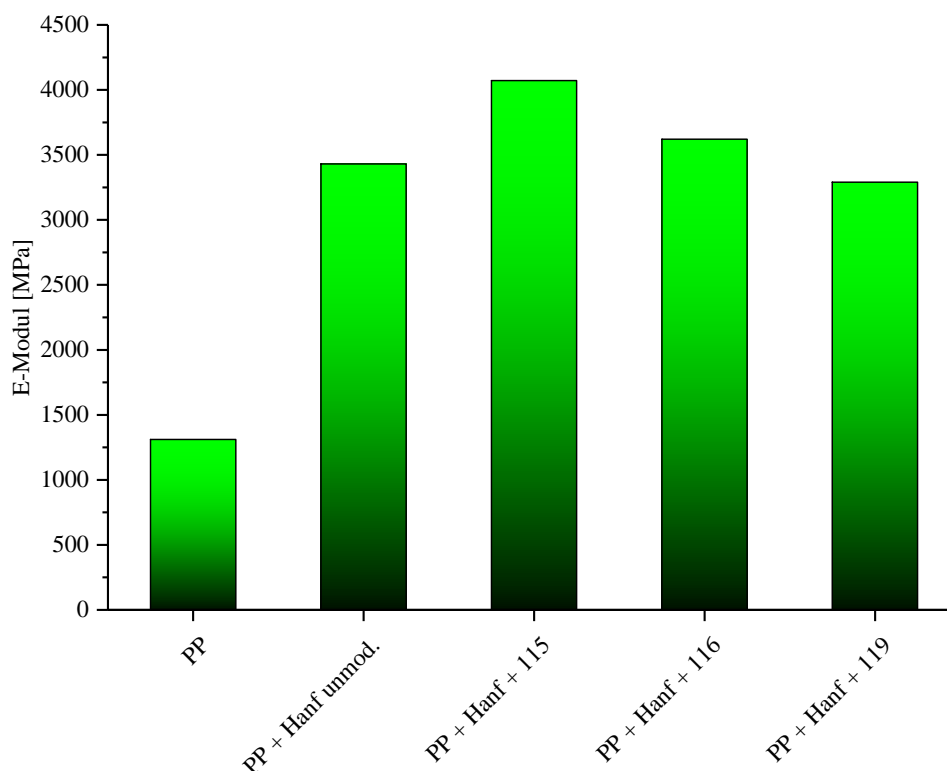
### 5.1 Bestimmung der Zugfestigkeit und des E-Moduls

Die Zugfestigkeit und das E-Modul wurden nach DIN EN ISO 527-1 mit einer Einspannlänge von 22.0 mm und einer Vorkraft von 1 N bestimmt. Für die Ermittlung des E-Moduls wurde der Prüfkörper mit einer Geschwindigkeit von 2.0 mm/min gedehnt.

Untersucht wurden das reine PP, sowie die Composite mit unmodifiziertem Hanf und mit den modifizierten Hanffasern. Das reine PP wies dabei ein E-Modul von 1310.0 MPa und eine Zugfestigkeit von 37.6 MPa auf (Tab. 49). Durch das Compoundieren mit den Fasern können diese Eigenschaften deutlich gesteigert werden. So wird ein E-Modul der Proben mit unmodifiziertem Hanf von 3430.0 MPa und eine Zugfestigkeit von 44.1 MPa erreicht. Dies entspricht einer Zunahme der Festigkeit um etwa 18%. Jedoch wird die Dehnung des Materials von 11.0% (PP) auf 3.4% deutlich reduziert (Tab. 49).

**Tab. 49:** Ergebnisse der Bestimmungen der Zugfestigkeit, des E-Moduls und der Dehnung bei Bruch, der jeweiligen Hanffasercomposite.

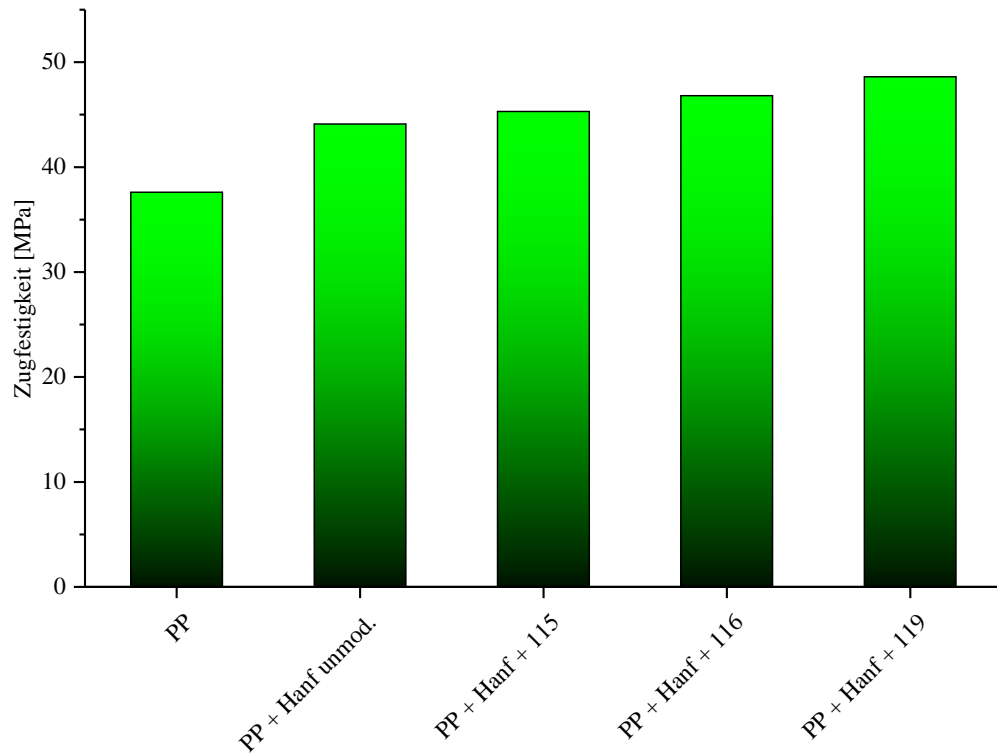
Probe	E-Modul [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Dehnung [%]
<b>PP</b>	1310.0 ± 299.0	37.6 ± 1.0	11.0 ± 0.1
<b>PP + Hanf unmod.</b>	3430.0 ± 354.0	44.1 ± 0.5	3.4 ± 0.3
<b>PP + Hanf + 115</b>	4072.0 ± 323.0	45.3 ± 2.2	2.2 ± 0.4
<b>PP + Hanf + 116</b>	3620.0 ± 511.0	46.8 ± 2.6	2.7 ± 0.4
<b>PP + Hanf + 119</b>	3290.0 ± 344.0	48.6 ± 1.6	3.4 ± 0.3



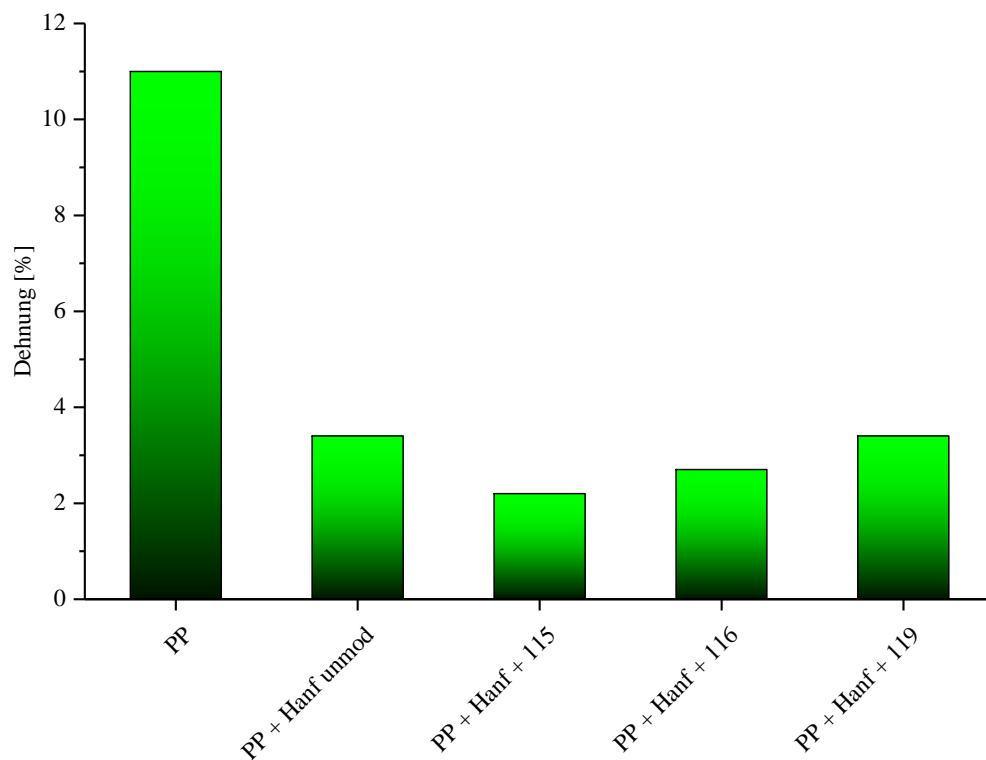
**Abb. 179:** Ergebnisse der Untersuchung des E-Moduls der Hanffasercomposite und des reinen PPs.

Die ermittelten Werte für das PP (injektion-molding grade) und PP mit unmodifiziertem Hanf stimmen mit dem Verhalten der Compounds aus der Literatur überein. So wurde von MUTJE für PP (injektion-molding grade) ein E-Modul von 743.0 MPa und eine Zugfestigkeit von 27.4 MPa gemessen.<sup>[144]</sup> Diese Werte waren etwa ein Viertel geringer als die hier ermittelten. Ein vergleichbares Bild zeigt sich auch bei PP + Hanf unmod. Von MUTJE wurden 1529.0 und 32.3 MPa bestimmt.<sup>[60,144,145]</sup> Da in allen Fällen ein Faseranteil von 30.0% genutzt wurde, können die Unterschiede der Werte primär auf eventuell andere Eigenschaften des PPs und der natürlichen, teils stark variierenden Zusammensetzung der Hanffasern zurückgeführt werden.

Durch die Modifizierungen der Hanffasern mit **115**, **116** und **119** können die mechanischen Eigenschaften noch weiter verbessert werden (Tab. 49). So wird in zwei Fällen das E-Modul nochmals deutlich gesteigert. Bei der Verbindung **115** beträgt diese Steigerung etwa 19.0% und im Falle von **116** rund 6.0% im Vergleich zu dem unmodifizierten Hanf in PP. Auffällig ist jedoch, dass bei Verwendung von **119** das E-Modul um etwa 5.0% sinkt. Hingegen kann die Zugfestigkeit mit eben dieser Verbindung am stärksten von 44.1 auf 48.6 MPa, gesteigert werden (Tab. 49 und Abb. 179). Die anderen beiden Verbindungen führen ebenfalls zu einer verbesserten Zugfestigkeit. Jedoch ist sie mit 45.3 MPa bei **115** und mit 46.8 MPa bei **116** nicht so ausgeprägt, wie bei **119**. Mit zunehmendem E-Modul wird zusätzlich noch die maximale Dehnung um etwa ein Drittel bei **115** und **116** herabgesetzt. Bei der Verbindung **119** wird diese Dehnung im Vergleich zur Referenz (PP + Hanf unmod.) nicht verändert (Tab. 49 und Abb. 181). Die so erreichten Werte korrelieren mit den von MUTJE ermittelten Ergebnissen, bei denen ein Alkyl-Ketyl-Dimer mit einer Alkylkettenlänge von 14 bis 18 Kohlenstoffatomen zur Haftvermittlung eingesetzt worden war.



**Abb. 180:** Ergebnisse der Untersuchung der Zugfestigkeit der Hanffasercomposite und des reinen PP.



**Abb. 181:** Ergebnisse der Untersuchung der Dehnung der Hanffasercomposite und des reinen PP.

Dabei wurde in dieser Arbeit das E-Modul ebenfalls deutlich (30.0% Zunahme), die Zugfestigkeit nur geringfügig gesteigert und die Dehnung von 4.5% auf 3.6% herabgesetzt (Tab. 49, Abb. 180 und Abb. 181).<sup>[144]</sup> Das gleiche Verhalten wurde auch von NGAOWTHOMG, ebenfalls mit dem Haftvermittler MAPP ermittelt. Hier wurden die Zugfestigkeit und das E-Modul gleichfalls um etwa 30.0% vergrößert.<sup>[63]</sup> Somit erfüllen insbesondere die beiden angebundenen Substanzen **115** und **116** die Kriterien eines Haftvermittlers, da sie sich wie die von MUTJE und NGAOWTHONG verwendeten Haftvermittler verhalten und die Eigenschaften im beschriebenen Ausmaß verändern.

Somit war die Modifizierung erfolgreich und die genutzten Anbindungsreagenzien können als neue kovalent gebundene Haftvermittler angesehen werden. Das zur Literatur vergleichbare Verhalten kann dabei auf die langen Alkylketten der beiden Verbindungen **115** und **116** zurückgeführt werden. Auffällig ist zusätzlich, dass nicht eine Verbindung alle Eigenschaften gleichermaßen beeinflusste. So wird mit **115** durch die lange Alkylkette besonders das E-Modul gesteigert, wohingegen ein verzweigtes Molekül mit langen Alkylketten wie **116** sich nicht so ausgeprägt auf das E-Modul auswirkt. Diese Verbindung hatte dabei im Vergleich zu den anderen verwendeten einen deutlich positiveren Einfluss auf die Zugfestigkeit und die Dehnung.

## 5.2 Bestimmung der Schlagzähigkeit nach Charpy

Neben der Bestimmung der Zugfestigkeit und des E-Moduls wurde noch die CHARPY-Schlagzähigkeit der hergestellten Verbundwerkstoffe ermittelt. Dabei zeigt sich, dass die Schlagzähigkeit der Composite in allen Fällen mit rund  $6.5 \text{ kJ/m}^2$  deutlich geringer war als die des reinen Polypropylens mit  $30.0 \text{ kJ/m}^2$  (Tab. 50 und Abb. 182).

**Tab. 50:** Schlagzähigkeiten der hergestellten Hanffasercomposite und des reinen PP.

Probe	Schlagzähigkeit [ $\text{kJ/m}^2$ ]
<b>PP</b>	$30.0 \pm 9.1$
<b>PP + Hanf unmod.</b>	$6.1 \pm 0.3$
<b>PP + Hanf + 115</b>	$6.7 \pm 0.6$
<b>PP + Hanf + 116</b>	$7.3 \pm 0.6$
<b>PP + Hanf + 119</b>	$5.8 \pm 0.4$

Durch die Modifizierung der Hanffasern mit den funktionalisierten aktivierten Carbonsäuren kann jedoch die Schlagzähigkeit wieder gesteigert werden. So weist der Faserverbund mit unmodifiziertem Hanf eine Schlagzähigkeit von  $6.1 \text{ kJ/m}^2$  auf.

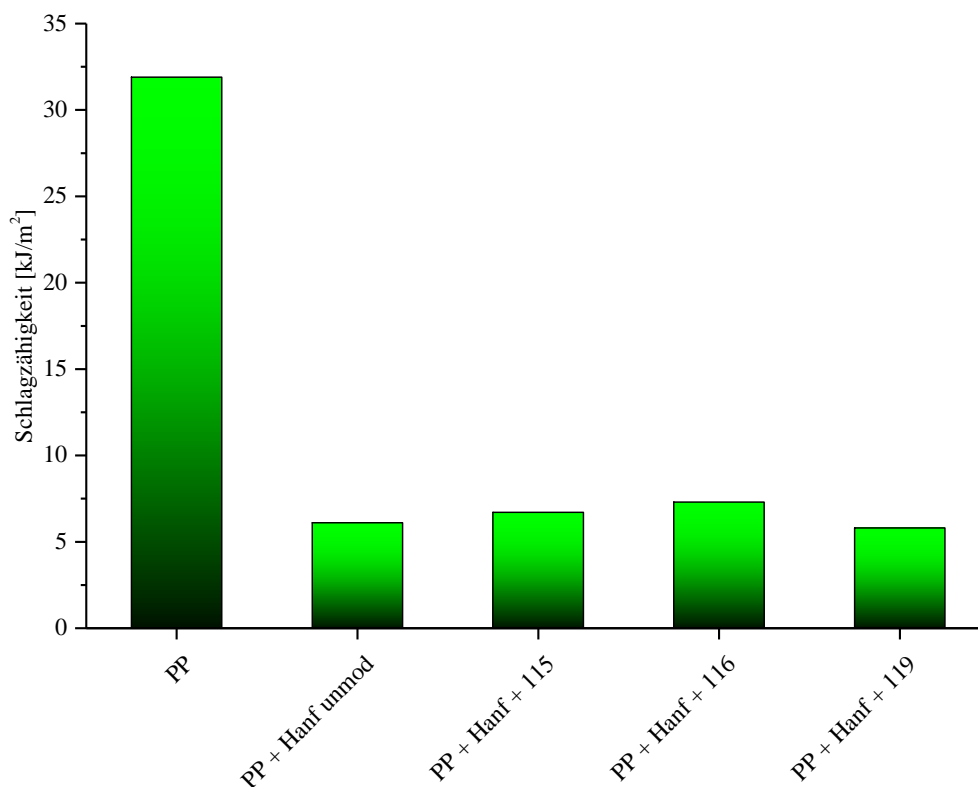


Abb. 182: Schlagzähigkeiten der hergestellten Hanffasercomposite und des reinen PP.

Bei dem mit **115** modifiziertem Hanf kann diese um 10.0% auf  $6.7 \text{ kJ/m}^2$  und bei **116** sogar um 20.0% auf  $7.3 \text{ kJ/m}^2$  gesteigert werden (Tab. 50). Die Verbindung **119** führt jedoch zu einer weiteren Verringerung der Schlagzähigkeit von  $6.1 \text{ kJ/m}^2$  auf nur noch  $5.8 \text{ kJ/m}^2$ ; somit sind die eingesetzten Verbindungen **115** und **116** der aktivierten Carbonsäure **119** zu bevorzugen. Die ermittelten Schlagzähigkeiten der Verbundwerkstoffe von MUTJE lagen mit etwa  $15.0 \text{ kJ/m}^2$  viel höher, die von NGAOWTHONG mit ca.  $2.1 \text{ kJ/m}^2$  deutlich geringer (Tab. 50) als bei den hier ermittelten ( $6.7 \text{ kJ/m}^2$ ). Diese Unterschiede können, wie bereits zuvor auf die unterschiedliche Zusammensetzung des Naturmaterials Hanf und auf die eventuell unterschiedlichen Eigenschaften des PP's zurückgeführt werden. Die ermittelten Verbesserungen der Schlagzähigkeiten sind deutlich größer als jene von literaturbekannten Hanffaserverbunden, die mit Haftvermittlern wie dem MAPP hergestellt wurden. Es konnte gezeigt werden, dass die Modifizierung erfolgreich war und zwei neue Haftvermittler gefunden werden konnten. Hervorzuheben ist jedoch, dass die genutzten

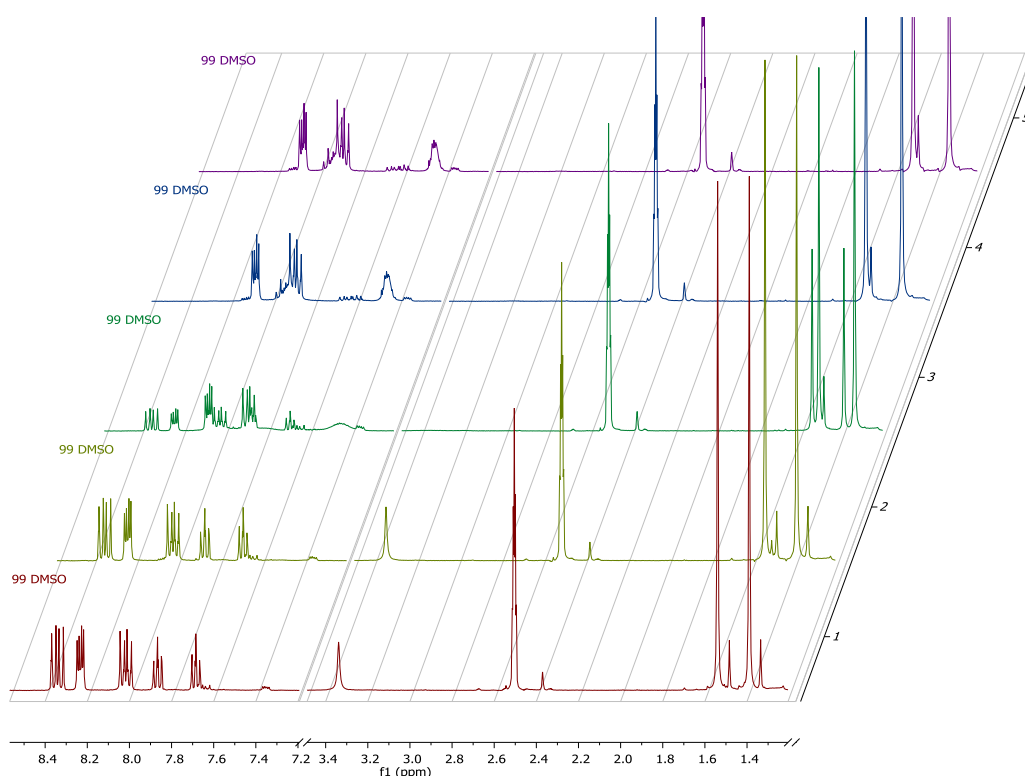
Verbindungen **115** und **116** die Schlagzähigkeit weitaus besser erhöhen als die von MUTJE und NGAOWTHONG verwendeten. Bei NGAOWTHONG wurde durch das MAPP kein Anstieg der Schlagzähigkeit erreicht und bei MUTJE waren es durch das Alkyl-Ketyl-Dimer lediglich 3.0%.<sup>[63,144]</sup> Hingegen konnte mit **116** eine Verbesserung der Schlagzähigkeit um bemerkenswerte 20.0% erreicht werden.

Aus den mechanischen Untersuchungen geht hervor, dass insbesondere die Verbindungen **115** und **116**, mit denen die Hanffasern modifiziert wurden, alle Voraussetzungen eines bekannten Haftvermittlers erfüllen. Sie verändern die zuvor untersuchten Eigenschaften wie Zugfestigkeit und Schlagzähigkeit in dem beabsichtigten Umfang positiv. Jedoch wurde nicht von jeder angebundenen Verbindung jede untersuchte Eigenschaft gleichermaßen beeinflusst, sodass für eine spätere Anwendung zu beachten ist, welche der Eigenschaften des Faserverbunds jeweils verbessert werden soll. Dementsprechend ist das jeweilige Modifizierungsreagenz auszuwählen.



## 6 Thermische Stabilität ausgewählter 1H-Benzotriazolyl-aktivierter Carbonsäuren

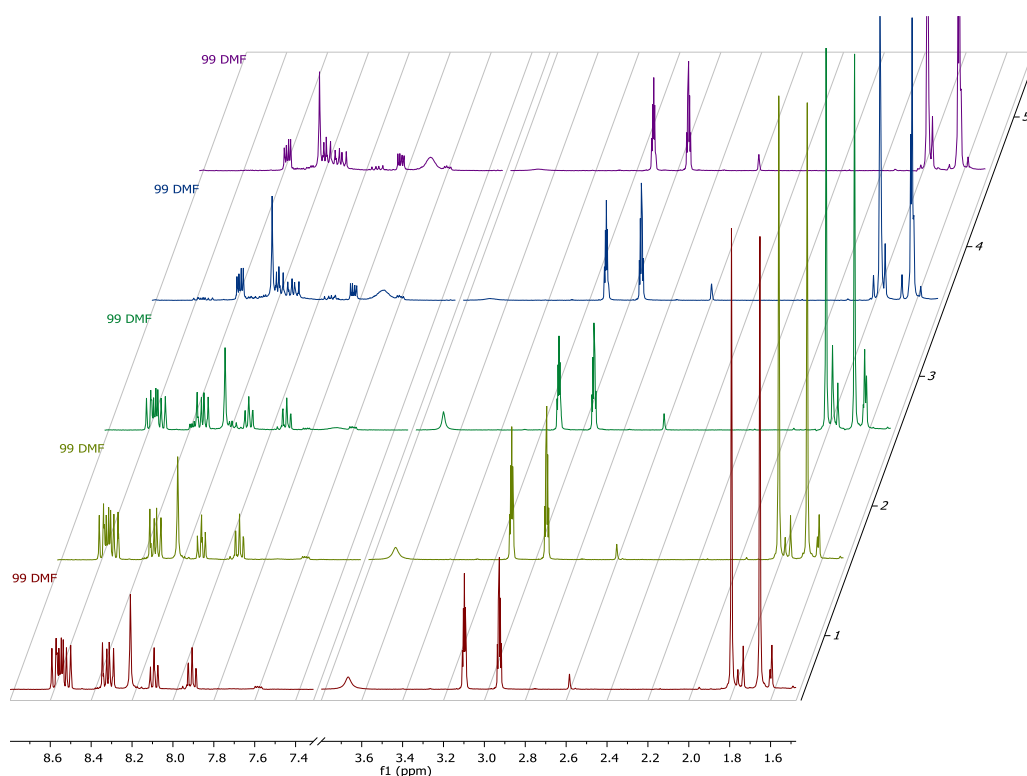
Die bei manchen Modifizierungen aufgetretenen geringen Anbindungsraten konnten u.a. durch die unterschiedliche Zusammensetzung der jeweiligen Materialien erklärt werden. Zusätzlich wurde bei der Modifizierung auch bei vergleichsweise hohen Temperaturen gearbeitet. Um die Stabilität der aktivierten Carbonsäuren insbesondere bei 120 °C zu ermitteln, wurden **99**, **101** und **106** in den Lösungsmitteln DMSO-d<sub>6</sub> und DMF-d<sub>7</sub> bei verschiedenen Temperaturen untersucht. So wurden die drei Reagenzien erst bei Raumtemperatur (rotes NMR-Spektrum in den Abb. 183 und Abb. 184) vermessen, dann 1 h auf 70 °C (olivgrünes Spektrum) erwärmt und erneut untersucht. Nachfolgend erfolgte für dieselbe Lösung wiederum eine Messung bei Rt, nachdem diese für 1 h bei 120 °C gehalten worden war. Gleiches erfolgte nach insgesamt 16 h und nach 20 h bei 120 °C. Alle Messungen wurden sowohl in deuteriertem DMSO als auch in deuteriertem DMF durchgeführt.



**Abb. 183:** NMR-Spektren von **99** in DMSO-d<sub>6</sub>. 1) bei Rt (Referenz), 2) nach 1 h bei 70 °C, 3) nach 1 h bei 120 °C, 4) nach insgesamt 16 h bei 120 °C und 5) nach insgesamt 20 h bei 120 °C.

In DMSO-d<sub>6</sub> zeigt sich bei der Verbindung **99** nach 1 h bei 70 °C noch keine Veränderungen oder Zersetzungen (Abb. 183, zweites Spektrum). Jedoch kommt es nach

1 h bei einer Temperatur von 120 °C bereits zu einer deutlichen Veränderung, wie aus der Abb. 183 zu erkennen ist. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 16 h bei dieser Temperatur kann nahezu kein Edukt mehr identifiziert werden (Abb. 183, viertes Spektrum). Über einen Zeitraum von insgesamt 20 h bei 120 °C hat sich jegliches Edukt zersetzt. Somit ist davon auszugehen, dass sich die Verbindung **99** auch in der Reaktionslösung innerhalb der Reaktionszeit von 24 h zersetzt, sofern diese vorher nicht kovalent an das Naturmaterial gebunden wird. Um diese Untersuchung den bei der Modifizierung herrschenden Reaktionsbedingungen noch weiter anzugleichen, wurde **99** in DMF-d<sub>7</sub> anstelle des DMSO-d<sub>6</sub> untersucht (Abb. 184).

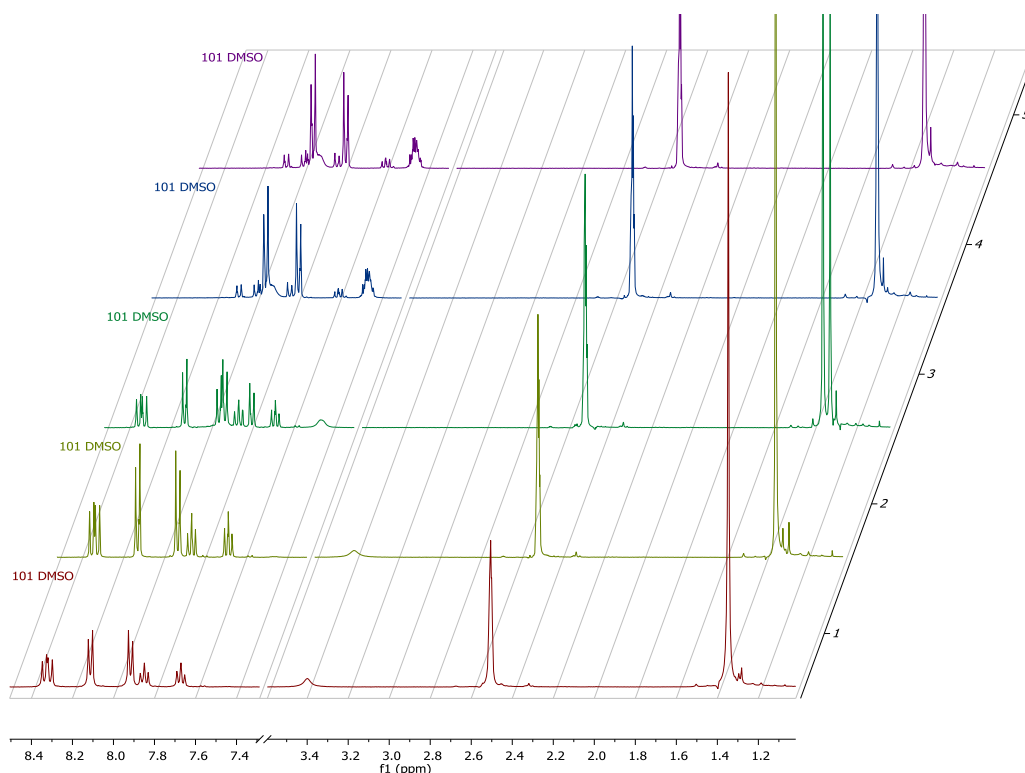


**Abb. 184:** NMR-Spektren von **99** in DMF-d<sub>7</sub>. 1) bei Rt, 2) nach 1 h bei 70 °C, 3) nach 1 h bei 120 °C, 4) nach insgesamt 16 h bei 120 °C und 5) nach insgesamt 20 h bei 120 °C.

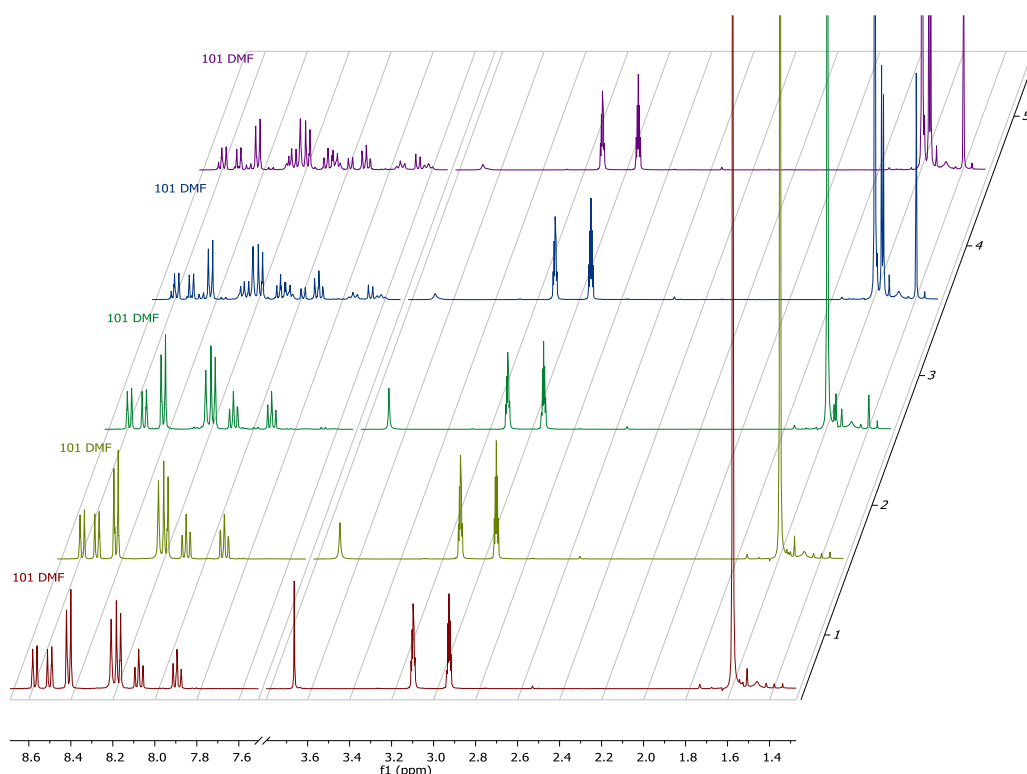
Bei diesen Messungen (Abb. 184) ist auffällig, dass es ebenfalls zu einer vollständigen Zersetzung über einen Zeitraum von 20 h bei 120 °C kommt. Diese Reaktion verläuft jedoch deutlich langsamer als bei der vorhergehenden Messung in DMSO-d<sub>6</sub>. In Abb. 184 sind nach 1 h bei 120 °C ebenso erste Zersetzungserscheinungen wie bei der Untersuchung im deuterierten DMSO zu erkennen (Abb. 184, drittes Spektrum und Abb. 183, drittes Spektrum). Während bei den Analysen in DMSO-d<sub>6</sub> die Signale zwischen 8.2 ppm und 8.4 ppm schon deutlich an Intensität verlieren (Abb. 183, drittes Spektrum) und sich

ausgeprägte neue Signale bei 7.5 ppm und 8.0 ppm ausgebildet haben, sind die neuen Signale in DMF-d<sub>7</sub> (Abb. 184, drittes Spektrum), in diesem Bereich kaum zu erkennen. Die Signale der CH<sub>3</sub>-Gruppen von **99** um 1.5 ppm (Abb. 183 und 184, jeweils drittes Spektrum) bestätigten dieses Ergebnis. Die Signale um 1.5 ppm, weiter im Tieffeld, in DMSO-d<sub>6</sub> sind nach 1 h bei 120 °C schon deutlich kleiner als die neu gebildeten etwas weiter im Hochfeld. Es kam somit in DMSO-d<sub>6</sub> schon nach der zweiten Stunde zu einer Umkehr der Signalintensitäten, welches eine schnelle Zersetzung bestätigt. In DMF-d<sub>7</sub> sind diese Veränderungen im Bereich um 1.5 ppm nach dieser Zeit noch nicht zu beobachten. Somit ist DMF für eine Modifizierung von Hanf und Holz mit **99** besser geeignet als DMSO, da in diesem Lösungsmittel die aktivierte Carbonsäure stabiler ist.

Die Untersuchung der Verbindungen **101** und **106** erfolgt auf die gleiche Art und Weise wie zuvor schon bei **99**. Dabei zeigte sich, dass sich auch die Verbindung **101** vollständig zersetzt (Abb. 185 und 186). Dies erfolgte sowohl in DMSO-d<sub>6</sub> als auch in DMF-d<sub>7</sub>, hier jedoch wiederum deutlich langsamer. So sind nach 1 h bei 120 °C in DMSO-d<sub>6</sub> (Abb. 185, drittes Spektrum) schon deutliche Zersetzungserscheinungen zu erkennen.

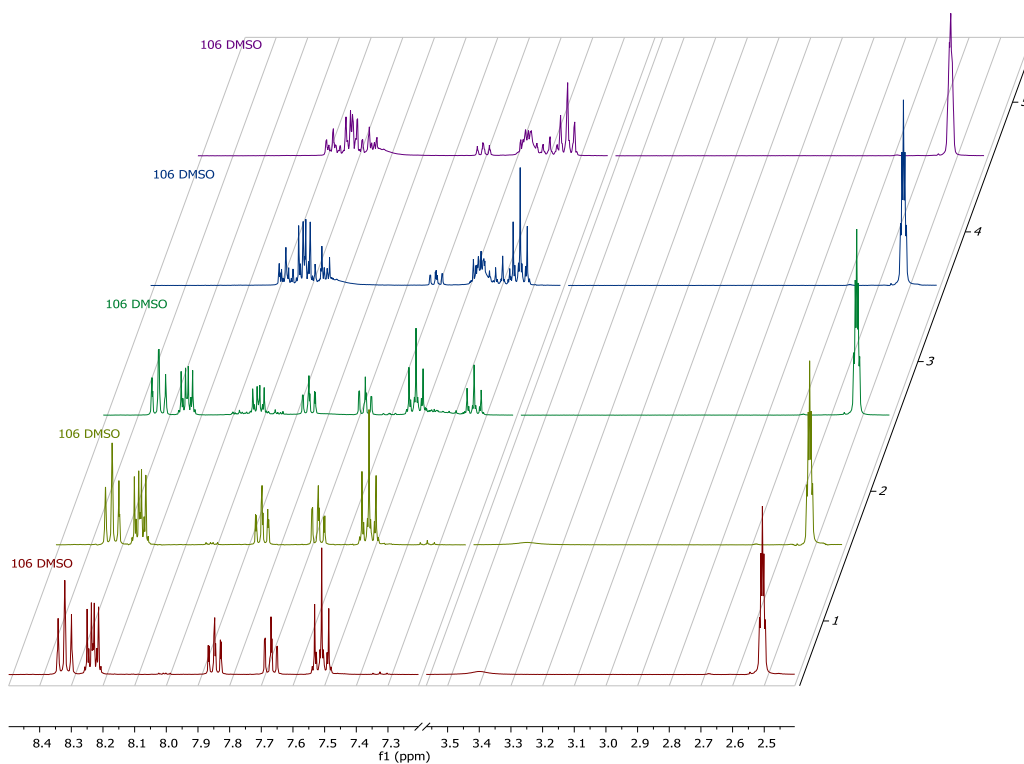


**Abb. 185:** NMR-Spektren von **101** in DMSO-d<sub>6</sub>, 1) bei Rt, 2) nach 1 h bei 70 °C, 3) nach 1 h bei 120 °C, 4) nach insgesamt 16 h bei 120 °C und 5) nach insgesamt 20 h bei 120 °C.

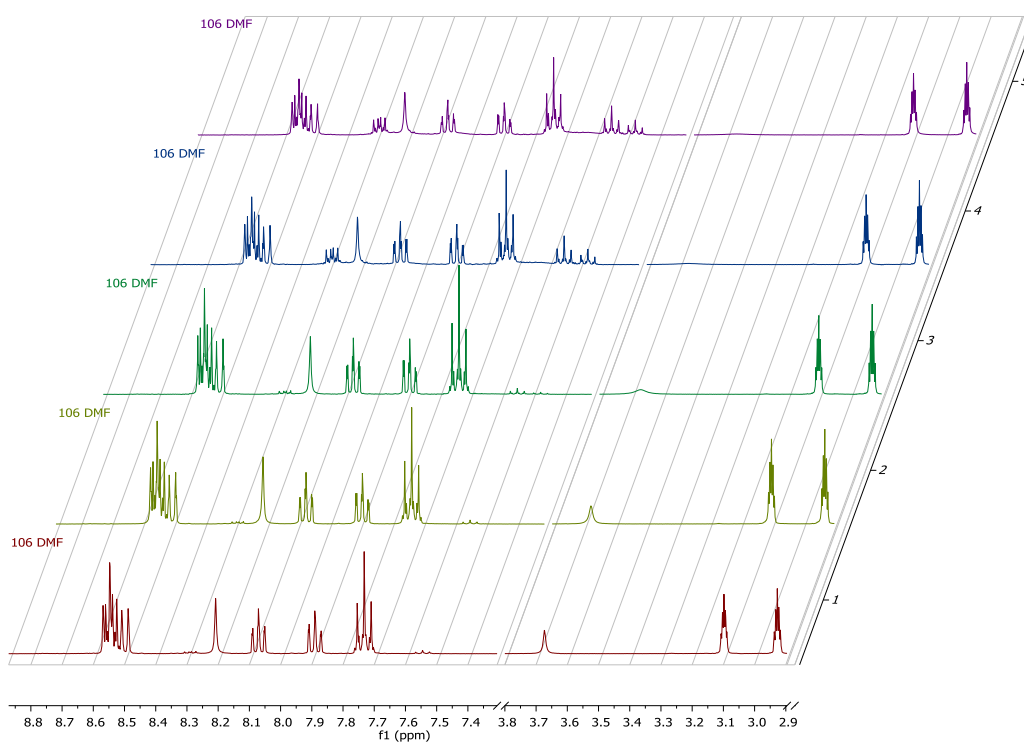


**Abb. 186:** NMR-Spektren von **101** in DMF- $d_7$ . 1) bei Rt, 2) nach 1 h bei 70 °C, 3) nach 1 h bei 120 °C, 4) nach insgesamt 16 h bei 120 °C und 5) nach insgesamt 20 h bei 120 °C.

Es zeigen sich neue Signale bei 1.35, 7.5, 7.8 und 8.0 ppm. Gegenteiliges war dabei in DMF- $d_7$  zu beobachten (Abb. 186, drittes Spektrum). Hier sind nach 1 h bei 120 °C nahezu keine neuen Signale erkennen. Erst nach 16 h bei 120 °C in DMF- $d_7$  kam es zu deutlichen neuen Peaks bei etwa 1.4, 1.5 und 7.7 ppm sowie zwischen 7.9 und 8.6 ppm. Jedoch waren bei der Messung in DMF- $d_7$  nach 16 h bei 120 °C immer noch die Signale des Edukts zu erkennen (Abb. 186, 4. Spektrum). In DMSO- $d_6$  hingegen ist das Edukt **101** nach 16 h schon vollständig zersetzt, da keine Eduktsignale von diesem mehr identifiziert werden können (Abb. 185). Das zuvor beobachtete Verhalten von **101** bestätigte wiederum, dass in DMSO- $d_6$  im Vergleich zu DMF- $d_7$  eine zügigere Umsetzung von **101** erfolgte. Damit ist auch hier DMF das geeignetere Lösungsmittel. Auch die 1H-Benzotriazolyl-aktivierte 4-Fluorbenzoesäure (**106**) wurde sowohl in DMSO- $d_6$  als auch in DMF- $d_7$  untersucht. Hier zeigte sich das gleiche Verhalten wie bei den beiden vorhergehenden Verbindungen **99** und **101**. In DMSO- $d_6$  sind nach 1 h bei 120 °C schon deutlich neue Signale der Zersetzungsprodukte zu finden (Abb. 187, drittes Spektrum).



**Abb. 187:** NMR-Spektren von **106** in DMSO-d<sub>6</sub>, 1) bei Rt, 2) nach 1 h bei 70 °C, 3) nach 1 h bei 120 °C, 4) nach insgesamt 16 h bei 120 °C und 5) nach insgesamt 20 h bei 120 °C.



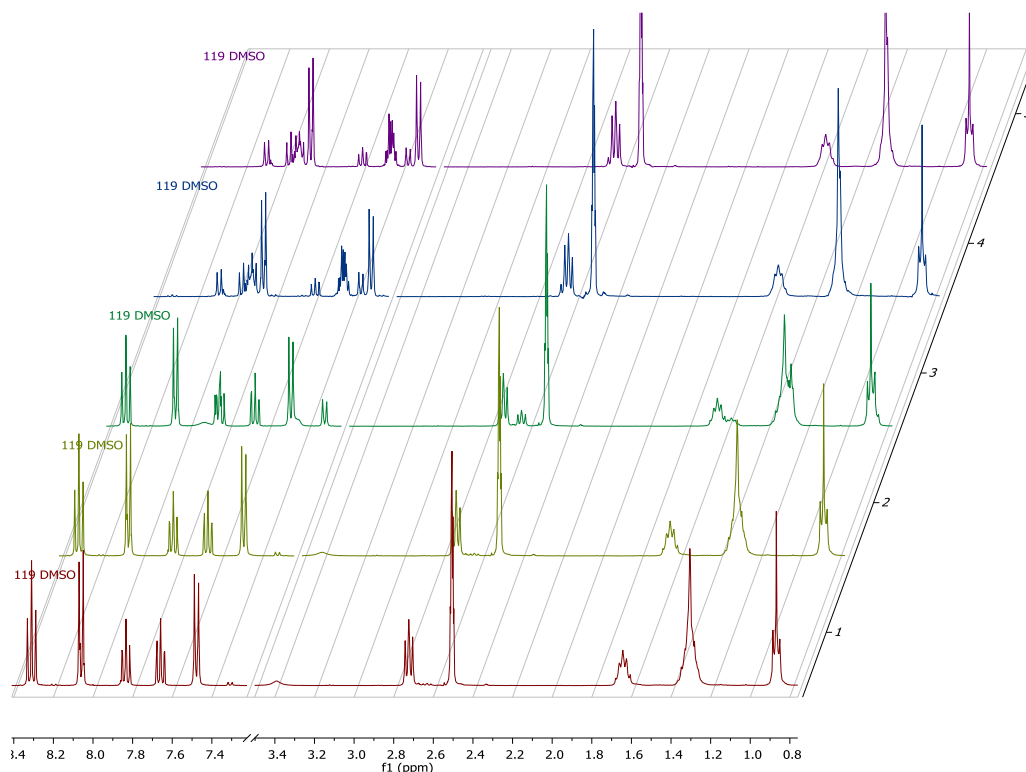
**Abb. 188:** NMR-Spektren von **106** in DMF-d<sub>7</sub>, 1) bei Rt, 2) nach 1 h bei 70 °C, 3) nach 1 h bei 120 °C, 4) nach insgesamt 16 h bei 120 °C und 5) nach insgesamt 20 h bei 120 °C.

Demgegenüber lässt sich bei dem Test von **106** in DMF-d<sub>7</sub> nach 1 h bei 120 °C noch keine Zersetzung nachweisen (Abb. 188, drittes Spektrum). Auch in diesem Fall können, wie bei **101**, nach 16 h bei 120 °C in DMF-d<sub>7</sub> noch deutliche Peaks des Edukts z. B. bei 7.9, 8.1 und 8.5 ppm gefunden werden (Abb. 188, viertes Spektrum). In DMSO-d<sub>6</sub> wurde das Edukt nach 16 h bei 120 °C schon vollständig zersetzt (Abb. 187, viertes Spektrum). Im Unterschied zu **99** und **101** kann festgestellt werden, dass selbst nach 20 h bei 120 °C in DMF-d<sub>7</sub> noch nennenswerte Mengen an **106** vorhanden sind. Zu erkennen ist dies in der Abb. 188, viertes Spektrum, an den Signalen bei 7.8, 8.0, 8.0 und 8.5 ppm. Somit ist auch diese Verbindung in DMF-d<sub>7</sub> deutlich stabiler als in DMSO-d<sub>6</sub>. Für eine Modifizierung mit **106** ist dementsprechend DMF als Lösungsmittel ebenso zu bevorzugen. Mit diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich die aktivierten Carbonsäuren bei höheren Temperaturen von 120 °C in Lösung unterschiedlich schnell zersetzten. DMF erwies sich dabei als das geeignetste Lösungsmittel für die Modifizierung. Es besitzt zum einen nach Wasser die besten Quelleigenschaften bei Hanf und Holz, zum anderen sind die aktivierten Carbonsäuren darin stabiler als in anderen Lösungsmitteln wie DMSO.

Zusätzlich zu den drei zuvor untersuchten Verbindungen wurden noch weitere aktivierte Carbonsäuren diesem NMR-Experiment unterzogen. Dies erfolgte im Sinne der Vergleichbarkeit nur noch in DMSO-d<sub>6</sub>. So wurden **100**, **102**, **119** und die 1H-Benzotriazolyl-aktivierte Benzoesäure mit gleicher Vorgehensweise in DMSO-d<sub>6</sub> untersucht. Alle eingesetzten Verbindungen zeigten die schon zuvor beschriebenen Veränderungen. Stets sind in DMSO-d<sub>6</sub> nach einer Stunde bei 120 °C deutliche Zersetzungserscheinungen in Form neuer NMR-Signale zu erkennen. In Abb. 189 sind die Spektren von **119** aufgetragen. Bereits nach zwei Stunden können die besagten neuen Signale bei 2.6 und 7.3 ppm darin beobachtet werden. Da sich auch bei diesen Verbindungen eine schnelle und sichtbare Zersetzung zeigte, ist davon auszugehen, dass das Verhalten in DMF analog den vorherigen Verbindungen ist und sich auch hier die Zersetzung deutlich verlangsamen ließe. Auf die Messungen in DMF wurde somit verzichtet. Mit diesen Ergebnissen konnte erneut gezeigt werden, dass DMSO kein geeignetes Lösungsmittel für eine Modifizierung ist.

Um den Einfluss von Wasser auf die Zersetzung so gering wie möglich zu halten bzw. sogar auszuschließen, wurde bei weiteren Untersuchungen mit den wasserfreien Lösungsmitteln aus Ampullen gearbeitet. Dabei konnte gezeigt werden, dass es sowohl mit

als auch ohne Wasser zu einer Zersetzung der eingesetzten Verbindungen kam. Auffällig ist bei allen verwendeten Verbindungen, dass sich neben den beschriebenen individuell gebildeten Signalen noch zusätzliche bei 13.3 und 15.7 ppm bildeten.



**Abb. 189:** NMR-Spektren von **119** in DMSO-d<sub>6</sub>, 1) bei Rt, 2) nach 1 h bei 70 °C, 3) nach 1 h bei 120 °C, 4) nach insgesamt 16 h bei 120 °C und 5) nach insgesamt 20 h bei 120 °C.

Diese neuen Peaks entsprechen dem Proton der Carbonsäuregruppe (13.3 ppm) und dem N-H Proton des Benzotriazols. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass die Zersetzung der jeweiligen Hydrolyse zu Carbonsäure und zu Benzotriazol entspricht. Gestützt wurde dies ebenfalls durch neue Signale im Aromatenbereich, da auch diese Peaks (Abb. 183, Abb. 187 und 189, jeweils fünftes Spektrum) der jeweiligen freien Carbonsäure und dem Benzotriazol zugeordnet werden konnten. Somit steht eine Zersetzungsreaktion der aktivierten Carbonsäuren in Konkurrenz zu der Modifizierung der natürlichen Materialien.

Ein Zusammenhang zwischen einer schnellen Zersetzung und einer guten Anbindung bei der Modifizierung konnte jedoch nicht gefunden werden. Die Verbindungen **106** und **119** waren in DMSO-d<sub>6</sub> am längsten stabil. Mit **106** konnten bei einer Modifizierung Gewichtszunahmen von bis zu 20% erreicht werden. Bei **119** konnten oft keine Anbindung oder sogar negative WPG-Werte beobachtet werden. Gleichzeitig ist es bei **101** schwierig,

größere Substanzmengen von 5 – 10% und mehr anzubinden, während dies mit **99** problemlos gelang, obwohl sich beide Stoffe in DMSO-d<sub>6</sub> und DMF-d<sub>7</sub> schnell zersetzten.

Die durchgeführten Experimente und Messungen haben gezeigt, dass die Effektivität der Funktionalisierung kaum oder nur in einem geringen Maß von der thermischen Stabilität der aktivierten Carbonsäuren abhängig ist.



## 7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, Benzotriazolyl-aktivierte Carbonsäuren zu synthetisieren und kovalent vorzugsweise an Hanf und Holz anzubinden. Dabei standen funktionelle Verbindungen im Vordergrund, die Bor oder Phosphor enthielten. Der jeweilige Erfolg der kovalenten Modifizierung und somit der Funktionalisierung war spektroskopisch nachzuweisen, und insbesondere bei Bor- und Phosphorverbindungen waren die flammenhemmenden Eigenschaften zu ermitteln.

Zusätzlich zu diesen Modifizierungen war geplant, naturfaserverstärkte Kunststoffe mit modifizierten Hanffasern herzustellen und die dadurch veränderten mechanischen Eigenschaften zu untersuchen.

### 7.1 Synthese aktivierter Carbonsäuren

Es gelang, die Synthese des aktivierten Phosphonsäureesters **99** zu optimieren, sodass dieses Reagenz jetzt leichter und schneller zugänglich ist als zuvor. Durch die erfolgreiche Synthese der neuen Boronsäureester **101** – **103** konnte zum einen die Anzahl der von NAMYSLO und KAUFMANN zur Anbindung genutzten Borverbindungen erweitert und zum anderen mit **102** ein Diboronsäureester hergestellt werden. Mit der Synthese von **103** war es möglich zu zeigen, dass auch Benzotriazolyl-aktivierte Carbonsäuren hergestellt werden können, die mehr als eine funktionelle Gruppe aufweisen.

Neben den genannten Verbindungen konnten noch weitere, teils neue Benzotriazolylamide synthetisiert werden. Zu diesen insgesamt 21 Verbindungen gehörten die neuen Schwefelderivate **104** und **111** oder auch die neuen Alkylverbindungen **115**, **116** und **117** (Abb. 190).

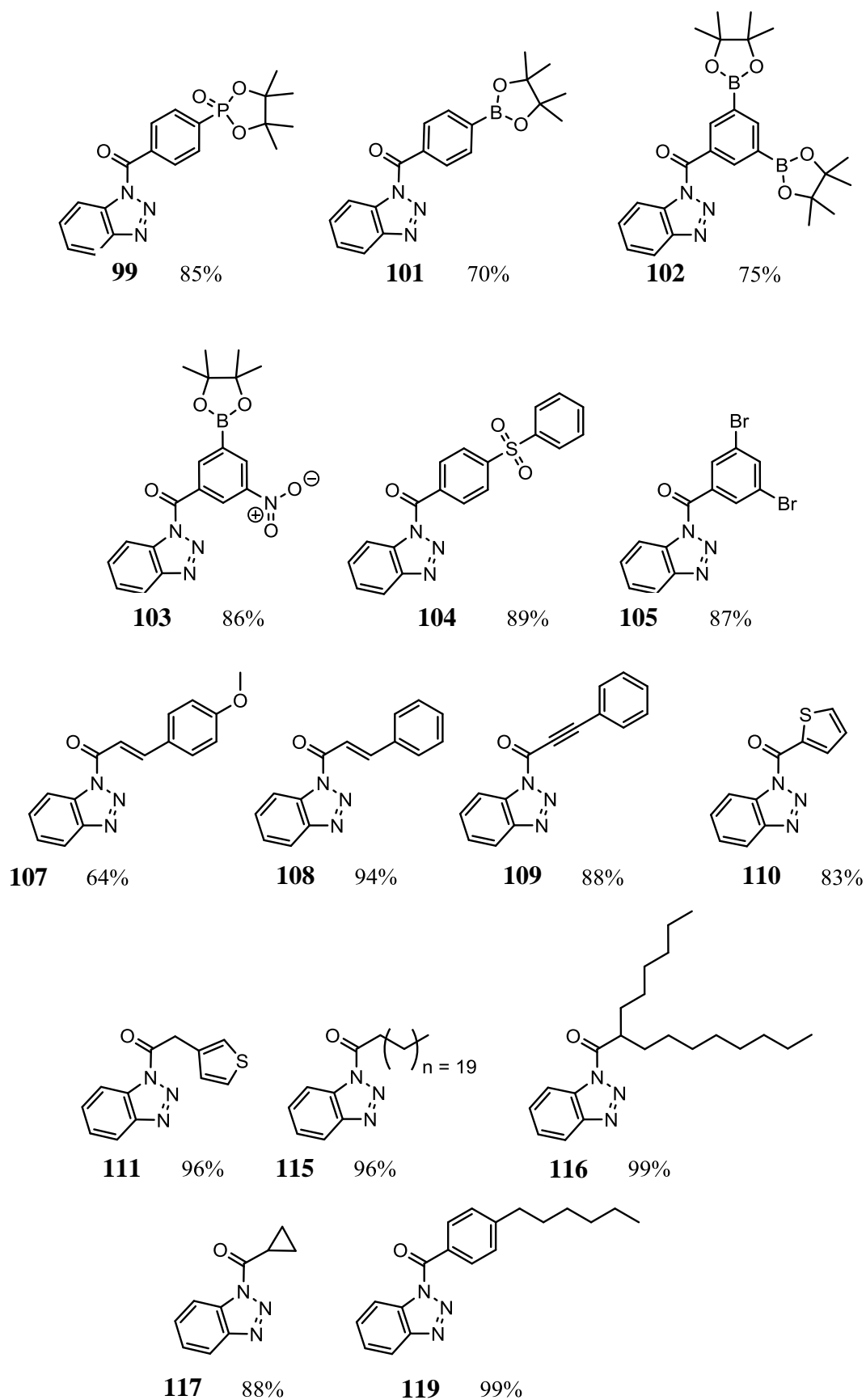


Abb. 190: In dieser Arbeit synthetisierte 1H-Benzotriazolyl-aktivierte Carbonsäuren.

## 7.2 Kovalente Modifizierung von Hanf und Holz

Die kovalente Modifizierung von cellulosehaltigen Materialien konnte mit den Benzotriazolyl-aktivierten Carbonsäuren in allen Fällen erfolgreich vorgenommen werden. Zu den verwendeten Materialien zählten Hanf, Brennnessel, Kenaf und Kiefernsplintholz. Dabei zeigte sich, dass aktivierte Carbonsäuren mit stark elektronenziehenden Gruppen besser angebunden wurden, als jene mit elektronenschiebenden. Die Phosphorverbindungen **99**, **100** und T3P<sup>®</sup> (**140**) wurden deutlich effektiver angebunden als die Borverbindungen **101** – **103** und **134**. Dies konnte auch auf den geringeren -I-Effekt der Boronsäureester gegenüber dem Phosphinoxid **100** und dem Phosphonsäureester **99** zurückgeführt werden. Neben diesen genannten Verbindungen gelang es ebenfalls, erstmalig Schwefelverbindungen wie **104**, **110** oder **111** kovalent an Hanf und Kiefernholz anzubinden. Auffällig war die Modifizierung von Kiefernholz mit der aktivierten 3,5-Dibrombenzoesäure (**105**). Hier konnten die größten WPG- und QCO-Werte mit mehr als 50% und mehr als 2.0 mmol/g, erreicht werden.

Durch die erfolgreiche und vielfältige Modifizierung der Materialien Hanf, Brennnessel und Kenaf ist es gelungen, die Anwendungsbreite für die 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierten Carbonsäuren nochmals deutlich zu erweitern und sehr unterschiedlich modifizierte Naturmaterialien herzustellen.

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass Hanf schlechter zu modifizieren ist als Kiefernsplintholz. Daraus geht auch hervor, dass die Zusammensetzung des Naturmaterials einen großen Einfluss auf den Modifizierungsprozess hat. So konnte auch die Erkenntnis von DRAFZ, dass die Modifizierung eher am Lignin als an der Cellulose stattfindet, mit diesen Resultaten indirekt bestätigt werden.<sup>[86]</sup>

Mit den Ergebnissen dieser Arbeit und denen von WEINGARTZ<sup>[88]</sup> konnte gezeigt werden, dass die Modifizierung mit 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierten Carbonsäuren nahezu universell auf viele Cellulose- und Lignin-haltige Materialien anwendbar ist und bevorzugt am Lignin erfolgt.

Auch eine zweite Modifizierung von Hanf und Kiefernholz, welche zuvor schon mit einer 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierten Carbonsäure funktionalisiert worden waren, konnte stufenweise erfolgreich durchgeführt werden. Somit wurde gezeigt, dass an ein Material verschiedene Verbindungen mit unterschiedlichen Eigenschaften angebunden werden

können. Dies erweitert wiederum die Anwendungsbreite der hergestellten Naturmaterialien.

Zusätzlich ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen, Carbonsäuren kovalent an Hanf und Holz anzubinden, die nicht in einem zusätzlichen Syntheseschritt vorher mit 1*H*-Benzotriazol aktiviert worden waren. Dies erfolgte erstmals mit DCC oder DIC und der jeweiligen freien Carbonsäure. Auf diese Weise konnten Carbonsäuren wie **153** oder **93** kovalent gebunden werden. Die *in situ* Modifizierung mit **93** und DCC/DIC war jedoch nicht so erfolgreich wie die mit dem 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierten Derivat. Durch den Einsatz von DCC/DIC steht somit eine weitere schonende, wenn auch nicht so effektive Modifizierungsmethode zur Verfügung.

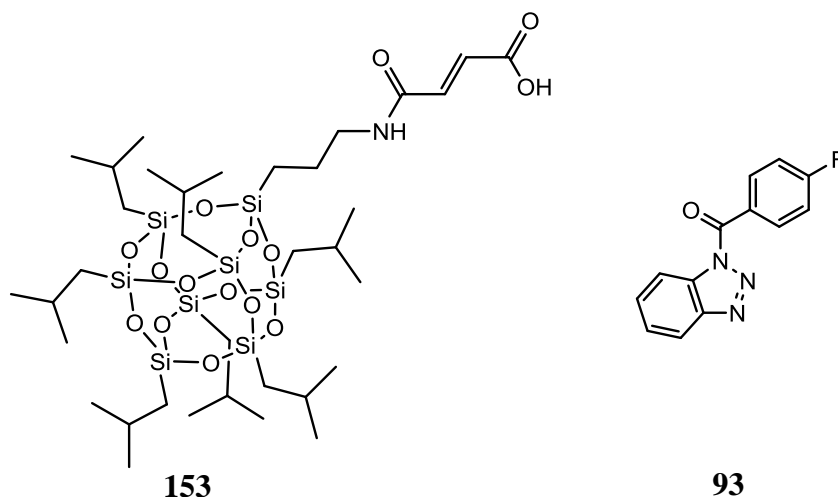


Abb. 191: Zwei der für die Modifizierungen mit DCC und DIC verwendeten Carbonsäuren.

Zusätzlich wurden Baumwolle, Hanf, Ahorn, Buche und Kiefer mit Bernsteinsäureanhydrid (**156**) modifiziert. Die so modifizierten Materialien konnten erfolgreich mit DIC und verschiedenen Aminen umgesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Modifizierung der mit dem Bernsteinsäureanhydrid funktionalisierten Naturmaterial ist die Umsetzung mit Eisen(II)- und Eisen(III)-chlorid. Dadurch ist es gelungen, magnetische Eisenoxid-Nanopartikel an das mit Bernsteinsäureanhydrid modifizierte Naturmaterial zu koordinieren. Mit dieser Vorgehensweise konnten erstmals neuartige Hölzer und Fasern mit magnetischen Eigenschaften hergestellt werden.

### 7.3 Thermische Analyse (TGA, DIN 4102-1 und Pyrolyse GC/MS)

Die thermogravimetrischen Analysen der mit Phosphor- und Borverbindungen modifizierten Materialien haben gezeigt, dass alle eingesetzten Verbindungen charakteristische Veränderungen in der TGA aufweisen, die durch ein FSM hervorgerufen werden. Diese Veränderungen waren jedoch, abhängig von der Struktur und der angebundenen Stoffmenge, unterschiedlich stark ausgeprägt. Die Borverbindungen wirkten sich zwar nur geringfügig auf das thermische Abbauverhalten der Naturmaterialien aus, die erreichten Veränderungen waren jedoch insgesamt so ausgeprägt, dass die hier eingesetzten Borverbindungen als potentielle FSM angesehen werden können. Eine Erhöhung des Boranteils im Material durch die Verbindung **102** brachte eine leichte Verbesserung des Flammenschutzes, so dass auch **102** als potentielles FSM angesehen werden kann. Die Phosphorverbindungen **99** und **140** wiesen einen guten bis ausgezeichneten Flammenschutz auf. Dieser konnte mittels TGA und im Falle von Hanf, vergütet mit **140**, sogar mit der Prüfung im Brennkasten nach DIN 4102-1 durch die BAM in Berlin eindrucksvoll bestätigt werden. Somit ist es gelungen, mit **99** und **140** Hanffasern, Brennnesselfasern und Kiefernholz nachhaltig gegen Flammen zu schützen.

Die Untersuchungen der modifizierten Proben mittels Pyrolyse GC/MS ergaben, dass sich bei der Pyrolyse keine zusätzlichen und offensichtlich gesundheitsgefährdenden Verbindungen bilden. Einzig das Auftreten von Triethylamin bei der Pyrolyse von mit **140** funktionalisiertem Hanf und Holz war erstaunlich. Dies stellte ein unerwartetes und hinsichtlich seiner Entstehung noch ungeklärtes Produkt dar, welches von der vorangegangenen Modifizierung stammen kann, bei der das Triethylamin als Hilfsbase eingesetzt worden war. Mittels TGA und Pyrolyse GC/MS gelang es, die Modifizierung zusätzlich zu bestätigen und die flammenhemmenden Eigenschaften eines möglichen Flammenschutzmittels abzuschätzen.

### 7.4 Einfluss der Modifizierung auf die Herstellung von NFK und auf deren mechanische Eigenschaften

Die Modifizierungen von Hanf mit den Verbindungen **115**, **116** und **119** waren erfolgreich, wodurch diese für die Herstellung von NFK weiter verwendet werden konnten. Bei der Einarbeitung der Fasern in PP führte die Funktionalisierung dazu, dass diese um ein

Vielfaches besser mit dem Polymer compounding werden konnten. Des Weiteren wurden die anschließenden Verarbeitungsschritte wie Zerkleinern und Spritzgießen ebenfalls leichter durchführbar. Die angebundenen Verbindungen hatten zusätzlich noch eine Verbesserung einiger mechanischer Eigenschaften der NFK zur Folge. Durch den Einsatz von **119** konnte die Zugfestigkeit des Verbundwerkstoffs um 10% erhöht werden. Das E-Modul wurde durch die Verbindung **115** um 19% angehoben, und mit **116** gelang es, die Schlagzähigkeit der hergestellten Verbundwerkstoffe um bis zu 20% zu steigern. Somit konnten mit allen drei Verbindungen die Verarbeitbarkeit und die mechanischen Eigenschaften verbessert werden. Diese Optimierungen bestätigen, dass der beabsichtigte Haftvermittlungseffekt erreicht wurde. Jedoch wurden die Eigenschaften der NFK von jedem Modifizierungsreagenz unterschiedlich beeinflusst, sodass kein Anbindungsreagenz universell einsetzbar ist.

Zusammenfassend ist es gelungen, Hanf und Holz effektiv gegen Flammen zu schützen und dies auch nach DIN 4102-1 eindrucksvoll zu bestätigen. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass die hauptsächlich genutzte Modifizierungsmethode sowohl bei Hanf, Brennnessel, Kenaf als auch bei Holz funktioniert und somit vielfältig anwendbar ist. Die Hanffasern und das Kiefernholz konnten an die jeweiligen Anforderungen, wie Flammenhemmung, Weiterverarbeitung in Polymeren oder auch Hydrophobisierung erfolgreich angepasst werden.

## 8 Ausblick

In weiterführenden Arbeiten sollte versucht werden, den Schutz der Materialien Hanf und Holz weiter zu optimieren. So könnten Verbindungen ähnlich dem T3P<sup>®</sup> hergestellt und an das Material angebunden werden, die anstelle der *n*-Propylreste sterisch anspruchsvollere oder lange hydrophobe Alkylreste tragen, wie z. B. in Abb. 192 gezeigt.

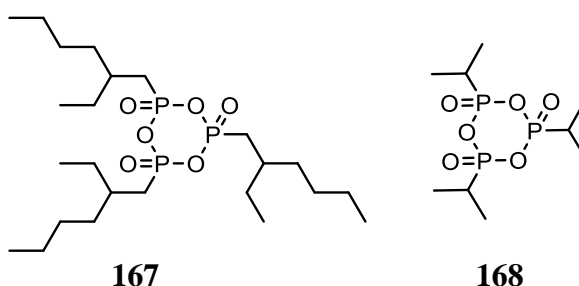


Abb. 192: Mögliche T3P<sup>®</sup>-Derivate für weiterführende Modifizierungen.

Dadurch könnte zwar die Reaktivität des Reagenzes sinken, jedoch die Stabilität des modifizierten Materials gegenüber äußeren Umwelteinflüssen wie Wasser steigen. Durch derartige Optimierungen könnte es möglich werden, die Dauerhaftigkeit des genutzten Naturstoffs und der Modifizierung zu verbessern. Gleichzeitig wäre es von Vorteil, wenn die Reaktionen hinsichtlich Modifizierungsdauer und Temperatur optimiert werden könnten, sodass eine Zersetzung der Reagenzien verringert wird.

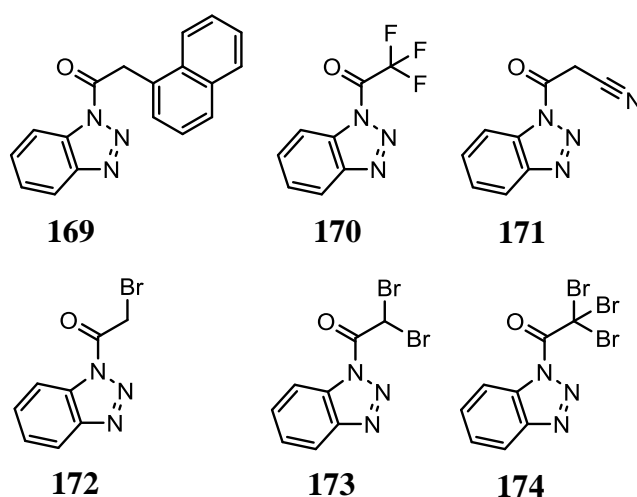
Aufbauend auf den Ergebnissen von FEUGE<sup>[127]</sup> und dieser Arbeit könnten durch eine deutliche Steigerung der angebundenen Stoffmengen der verwendeten POSS-Derivate die guten wasserabweisenden Eigenschaften mit den flammenhemmenden von Siloxanen kombiniert werden. Dadurch ergäbe sich ein optimal gegen Wasser und Flammen geschütztes sowie umweltverträgliches neues Material.

Ein zusätzlicher Punkt für weitere Arbeiten wäre die gleichzeitige Optimierung der mechanischen Materialeigenschaften, da nach derzeitigem Stand dem natürlichen Edukt neue oder verbesserte physikalisch/chemische Eigenschaften wie ein Flammschutz oder Hydrophobie „gegeben“ werden konnten, diese jedoch oft zu einer Verringerung der Stabilität des Grundmaterials führten. Der Erhalt der mechanischen Stabilität in Kombination mit den verbesserten oder neuen Eigenschaften sollte im Vordergrund weiterer Forschung stehen. In Hinblick auf eine technische Anwendung bei der Herstellung von NFK besteht zusätzlich noch Optimierungsbedarf bei der Reaktionsdurchführung. Hier

könnte unter anderem die Wirtschaftlichkeit gesteigert werden, indem nahezu vollständig das unverbrauchte Edukt zurückgewonnen und wiederverwendet wird.

Trotz der schon umfangreich geleisteten Arbeiten auf diesem Gebiet bietet die Modifizierung mit 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierten Carbonsäuren eine Erweiterung der Anwendungsbreite auf zusätzliche Materialien wie Flachs- und Sisalfasern oder auch Bambusholz. Dabei könnte durch die Modifizierung verschiedener cellulosehaltiger Materialien untersucht werden, wie universell diese Funktionalisierung anwendbar ist.

Neben all diesen Möglichkeiten könnten auch Arbeiten zur Reaktionskinetik durchgeführt werden. Dabei könnte auf den Einfluss von Temperatur und Substituent z. B. bei 1*H*-Benzotriazolyl-aktivierten Essigsäurederivaten eingegangen werden.



**Abb. 193:** Essigsäurederivate für kinetische Untersuchungen.

Die in Abb. 193 dargestellten Essigsäurederivate stellen eine mögliche Auswahl dar, mit denen die Reaktionskinetik (Bromierungsgrad in  $\alpha$ -Position) oder Eindringtiefe durch Fluoreszenzmarkierung (1-Naphthylessigsäure) untersucht werden könnte.



## 9 Experimenteller Teil

### 9.1 Allgemeine Hinweise

Die Aufnahme der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurde mit einem digitalen FT-NMR-Spektrometer „BRUKER AVANCE“ mit 400 MHz Protonenfrequenz und einem „BRUKER AVANCE III“ mit 600 MHz Protonenfrequenz durchgeführt. Die folgenden Lösungsmittel dienten als interner Standard:  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = (^1\text{H})$  7.26 ppm, ( $^{13}\text{C}$ ) 77.0 ppm),  $\text{D}_2\text{O}$  ( $\delta = (^1\text{H})$  4.79 ppm),  $\text{C}_6\text{D}_6$  ( $\delta = (^1\text{H})$  7.16 ppm, ( $^{13}\text{C}$ ) 128.1 ppm),  $\text{CD}_3\text{OD}$  ( $\delta = (^1\text{H})$  3.31 ppm, ( $^{13}\text{C}$ ) 49.0 ppm) und  $\text{DMSO-d}_6$  ( $\delta = (^1\text{H})$  2.50 ppm, ( $^{13}\text{C}$ ) 39.5 ppm). Die chemischen Verschiebungen werden in ppm ( $\delta$ -Skala) und die Kopplungskonstanten  $J$  in Hertz angegeben. Für die Multiplizitäten der entsprechenden Signale gilt: Singulett = s, Dublett = d, Triplett = t, Quartett = q, Septett = sept, Multiplett = m, Dublett eines Dubletts = dd und Dublett eines Dubletts eines Dubletts = ddd.

Um den Substitutionsgrad eines Kohlenstoffatoms zu ermitteln, wurde die Methode DEPT-135 genutzt. Dabei werden quartäre Kohlenstoffatome mit „o“, sekundäre mit „-“ sowie primäre und tertiäre mit „+“ gekennzeichnet. Weiterhin werden die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit einem Viertel der Protonenfrequenz aufgenommen (100 bzw. 150 MHz).

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden bei einer Frequenz von 243.0 MHz aufgenommen. Es wurde extern mit  $\text{P(OMe)}_3$  (141.0 ppm) oder  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0.0 ppm) referenziert.

Die  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren wurden bei einer Frequenz von 60.9 MHz aufgenommen. Dabei wurde intern mit  $\text{MeNO}_2$  (0.0 ppm) referenziert. Im Falle der Benzotriazolderivate ist die Verschiebung der Stickstoffatome in der Reihenfolge 2, 3, 1 angegeben.

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren wurden bei einer Frequenz von 193.0 MHz aufgenommen. Dabei wurde extern mit  $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$  (0.0 ppm) referenziert.

Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer „Varian 320 MS TQ“ aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte durch Elektronenstoßionisation (EI) mit 70 oder 20 eV.

Am Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität in Hannover wurden die Hochaufgelösten Massenspektren (HRMS) von Dr. G. Dräger gemessen. Für die hochaufgelösten ESI-Massenspektren wurde ein „Micromass LCT“ von WATERS mit

Lock-Spray-Einheit, gekoppelt mit einer WATERS HPLC-Anlage „Alliance 2695“, sowie ein „Q-ToF Premier“ der Firma WATERS, gekoppelt mit einer WATERS UPLC-Anlage „Acquity UPLC“, genutzt. Im Weiteren erfolgte die Messung der Hochaufgelösten Massenspektren mit dem „IMPACT II“ der Firma BRUKER des Instituts für Organische Chemie der TU Clausthal (bei den betreffenden Spektren mit „clz“ vermerkt). Die Aufnahme erfolgte als APCI oder als ESI-Massenspektrum.

Die **ESI-Massenspektren** wurden mit dem „Hewlett-Packard - Agilent LC/MSD-System Serie HP 1100“ aufgenommen.

**ATR-IR-Spektren** wurden mit dem „ $\alpha$ -T IR“ der Firma BRUKER mit Platinum ATR-Einheit und Diamantkristall aufgenommen. Die Aufnahme der ATR-IR Spektren der Naturmaterialien erfolgte mit einem „Bruker Tensor 2 FTIR“ mit einer Platinum ATR-Einheit der Firma BRUKER. Fasern und Holz werden mit dem maximalen Anpressdruck fixiert. Die Lage der Banden wird in Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] angegeben. Zur Auswertung wurde das Programm OPUS 7.0 genutzt.

**Schmelzpunktmessungen** erfolgten mit dem Schmelzpunktmessgerät „STUART melting point SMP3“ und wurden nicht korrigiert.

Für die **säulenchromatographische Reinigung** der Stoffe wurde Flashkieselgel 60 (40-60  $\mu\text{m}$ ) der Firma MERCK genutzt und die Fertigsäule *Varian Bond Elut scx* 5 g (Verwendung angegeben in der jeweiligen Vorschrift).

Die **Lösungsmittel** wurden vor der Verwendung destilliert. Wasserfreies Triethylamin wurde durch Trocknung über Natrium erhalten und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt. Toluol, Dichlormethan und Tetrahydrofuran wurden mit dem „Solvent Purification System MP5“ von INNOVATIVE TECHNOLOGY absolutiert und ebenfalls unter Stickstoff gelagert. Wasserfreies *N,N*-Dimethylformamid wurde von der Firma ACROS ORGANICS mit Molsieb und unter Stickstoff bezogen.

Für die **Säulenchromatographie** wurden Säulen aus Glas verwendet. Säulen: A: Länge 280 mm, Innendurchmesser 20 mm; B: Länge 250 mm, Innendurchmesser 30 mm.

**Nomenklatur:** Die Nummerierung der Strukturen für die Zuordnung der NMR-Spektren erfolgt nicht nach den Regeln der IUPAC, sondern nach Struktureinheiten. Die Benennung erfolgte mit ChemDraw Professionel 15.0 und entspricht nicht der IUPAC - Nomenklatur.

Die **Hanffasern** wurden vom Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik der Technischen Universität Clausthal zur Verfügung gestellt und dort von der Firma SACHSENLEINEN bezogen.

Das **Hanfgewebe** wurde von ANITA PAVANI STOFFE bezogen und besteht aus 100% Hanf, ist teilweise gebleicht und hat ein Flächengewicht von ca. 330 g/m<sup>2</sup>. Weiterhin weist der Stoff ca. 5 – 10% an Resteinsprung auf.

Die genutzten **Kenaffasern** und das Rapsschrot wurden freundlicherweise von Frau Jovana Džalto und Frau Dr. Barbara Güttler vom Institut für Verbundwerkstoffe GmbH in Kaiserslautern zur Verfügung gestellt.

Die hauptsächlich verwendeten **Holzchips** bestehen aus Kiefern-Splintholz und wurden freundlicherweise von apl. Prof. Dr. C. Mai vom Institut für Holzbiologie und Holzprodukte der Universität Göttingen zur Verfügung gestellt. Die weiterhin verwendeten Buchen- und Ahornfuniere wurden aus dem Kernholz des jeweiligen Baums hergestellt und von der Firma DANZER zur Verfügung gestellt.

Der als **Schutzgas** verwendete **Stickstoff** (99.999%) wurde als Flüssigstickstoff von der Firma LINDE bezogen.

Die **Thermogravimetrie (TGA)** wurde mit einer „TGA 850“ von METTLER TOLEDO von Ulrike Koecher und Werner Bischof vom Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Clausthal durchgeführt. Gemessen wurde unter Stickstoff in einem Temperaturbereich von 25 bis 800 °C. Die Heizrate betrug 10 K/min.

Die **Pyrolyse-GC/MS (Py-GC/MS)** wurde von Jens Berger und Dr. Jürgen Odermatt am Zentrum Holzwirtschaft Chemische Holztechnologie der Universität Hamburg durchgeführt. Dabei wurden die Proben unter Kryobedingungen gemahlen und homogenisiert. Für die Messungen wurden ca. 100 µg in den Pyrolysetiegel eingewogen. Die Analytik der Proben erfolgte bei einer Pyrolysetemperatur von 500 °C. In Doppelbestimmung GC Parameter System OP (Standardbedingungen): Säule Zebron ZB-5, 30 m; Injektor Temperatur 320 °C; Split 30:1; GC Ofen 4 min bei 45 °C, 5 K/min bis 320 °C, 15 min bei 320 °C. Die Identifizierung erfolgte über automatische Bibliothekssuchen mit einer hauseigenen Massenspektrendatenbank der Universität

Hamburg für Holz stämmige Pyrolyseprodukte sowie den kommerziellen Massenspektren Datenbanken *Nist* und *Wiley*.

Mit der **Schwingmühle** „MM400“ von RETSCH wurden die Proben bei einer Frequenz von 30 Hz mit zwei 5 mm Stahlkugeln für 15 min gemahlen.

Die **XPS-Messungen** erfolgten mit dem „ESCALAB MKII“ von VG Scientific Limited. Die Anregung erfolgte mit einer ALK\_alpha Röntgenröhre und mit dem Passenergie Analysator mit 200 eV (CAE). Diese wurden von Rene Gustus vom Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien der TU Clausthal durchgeführt.

Die **Hanffasern**, **Holzchips** und **Kenaffasern** wurden vor und nach der Modifizierung 24 h mit einem Gemisch aus Toluol:Methanol:Aceton 4:1:1 extrahiert und anschließend jeweils für 24 h bei 105 °C getrocknet.

Die **Kontaktwinkel** wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Deubener am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der Technischen Universität Clausthal bestimmt. Die Messungen auf den Holzproben erfolgten mit 0.5 µL entmineralisiertem Wasser an Luft an einem Contact Angle System OCA der Firma DATAPHYSICS INSTRUMENTS. Die Bildaufnahmen wurden mit der zugehörigen Software SC20 ausgewertet.

Die **Modifizierungen** allgemein und die mit den magnetischen Nanopartikeln erfolgten mit dem Parallelsynthesegerät Synthesis 1 Liquid 16 - 1/8“ von HEIDOLPH.

Die Herstellung der **Faserverbunde**, das **Compoundieren** der Hanffasern mit Polypropylen (PP - injection-molding grade) erfolgte mit dem Knetter „PolyLab OS mit Mischeinheit Rheomix OS“ der Firma THERMO HAAKE. Dies erfolgte bei 180 °C über einen Zeitraum von insgesamt 15 min. Dabei wurde 5 min lang nur das PP und anschließend 10 min das PP mit den Hanffasern vermengt.

Das **Zerkleinern** der hergestellten Faserverbunde erfolgte mit der „Kleinschneidmühle S15/20“ der Firma DREHER.

Das **Extrudieren** und **Herstellen** der **Prüfkörper** erfolgte mit der Spritzgussmaschine „Allrounder 220S“ der Firma ARBURG bei 220 °C und einem Druck von ca. 380 bar. Hergestellt wurden Spritzgussprobekörper des Typs 1B nach DIN EN ISO 527-1.

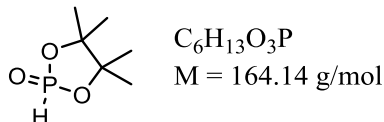
Die **Zugfestigkeit** wurde im Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik der Technischen Universität Clausthal mit der Universalprüfmaschine „Zwick Roell“ der ZWICK GMBH & CO. KG, ULM, durchgeführt. Die Testungen der Gewebestücke erfolgten in Anlehnung an die DIN EN ISO 13934-1 (für die Zugfestigkeit von: Flächengebilde Streifen), mit 20 mm Abstand, 10 N Vorkraft und 10 mm/min sowie einer 2 kN Kraftmessdose. Die Tests der Zugfestigkeit der Faserverbunde erfolgte nach DIN EN ISO 527 mit einer Einspannlänge von 22 mm, einer Vorkraft von 1 N, 2 mm/min für das E-Modul und danach 5 mm/min für die restliche Prüfung.

Die **Schlagzähigkeit** wurde mit dem „Pendelschlagwerk 5113“ der Firma ZWICK ROELL bestimmt. Dabei wurde ein 1 Joule Hammer und eine Stützweite von 22 mm genutzt.

Die Untersuchung des **Flammschutzes** nach DIN 4102-1 und die **Bewitterung** nach EN 84: „*Wood preservatives-Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing-leaching procedure*“ wurden von der BAM in Berlin durchgeführt.

## 9.2 Synthesen

### 9.2.1 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan-2-on (63)



Unter Stickstoffatmosphäre werden 2.884 g (24.4 mmol) getrocknetes Pinakol (**61**) und 10.064 g (48.8 mmol) DCC (**150**) in 60 mL abs. THF gelöst und mit ca. 6 °C kaltem Wasser gekühlt. Zu dieser gekühlten Lösung werden nun 2.000 g (24.4 mmol) Phosphorige Säure (**62**) in 20 mL abs. THF zugegeben. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wird 10 min bei 6 °C und 10 min bei Rt gerührt. Anschließend wird die Suspension noch einem Ultraschallbad mit 35 kHz für 2.5 h ausgesetzt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit THF gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der erhaltene Feststoff mit 2x15 mL Diisopropylether gewaschen. Das Produkt wird in 60 – 70 mL EE gelöst. Der zurückbleibende Feststoff wird abfiltriert. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt das farblose, kristalline und hygroskopische Produkt.

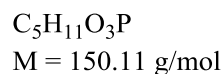
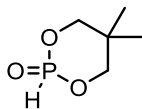
**Auswaage:** 2.980 g (18.2 mmol). **Ausbeute:** 75%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):  $\delta$  = 7.25 (d,  $J_{P,H}$  = 707 Hz, 1 H, P-H); 1.50 (s, 6 H, Me); 1.39 (s, 6 H, Me) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 243 MHz):  $\delta$  = 16.4 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2982 (-CH<sub>3</sub>); 2929 (-CH<sub>3</sub>); 2850; 1626; 1575; 1466; 1451; 1400; 1387; 1378; 1267; 1214 (P=O); 1173; 1142; 1056; 1016; 957; 934; 918; 877, 817; 757; 661; 576; 561; 518; 496; 448; 403 cm<sup>-1</sup>.

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[105]</sup>

**9.2.2 5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-on (67)**

Unter Stickstoffatmosphäre werden 2.541 g (24.4 mmol) getrocknetes 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (**66**) und 10.064 g (48.8 mmol) DCC (**150**) in 50 mL abs. THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Zu dieser gekühlten Lösung werden nun 2.000 g (24.4 mmol) Phosphorige Säure (**62**) in 20 mL abs. THF schnell zugegeben. Dabei bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wird 10 min bei 0 °C und 10 min bei Rt gerührt. Anschließend wird die Suspension noch einem Ultraschallbad mit 35 kHz für 2 h ausgesetzt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit THF gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der erhaltene Feststoff mit 2x15 mL Diisopropylether gewaschen. Das Produkt wird in 60 – 70 mL EE gelöst. Der zurückbleibende Feststoff wird abfiltriert. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt das farblose, kristalline und hygroskopische Produkt.

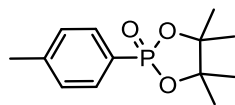
**Auswaage:** 3.127 g (20.8 mmol). **Ausbeute:** 85%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 6.90 (d,  $J_{P,H}$  = 679 Hz, 1 H, P-H); 4.08 – 3.97 (m, 4 H, OCH<sub>2</sub>); 1.26 (s, 3 H, Me); 0.95 (s, 3 H, Me) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 76.0 (-, d,  $^2J_{P,C}$  = 5.8 Hz, 2 C, CH<sub>2</sub>); 32.2 (o, d,  $^3J_{P,C}$  = 6.5 Hz, CMe<sub>2</sub>); 21.8 (+, Me); 20.8 (+, Me) ppm.

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[146,147,147]</sup>

### 9.2.3 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-methylphenyl)-1,3,2-dioxaphospholan-2-on (64)



$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{P}$   
 $M = 254.27 \text{ g/mol}$

Unter Stickstoffatmosphäre werden 4.129 g (25.2 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan-2-on (**63**), 0.672 g (2.5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 3.54 mL abs.  $\text{Et}_3\text{N}$  in 16 mL abs. Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden 4.000 g (23.2 mmol) 4-Bromtoluol in 16 mL abs. Toluol gegeben. Anschließend wird 2 d bei 90 °C gerührt. Anschließend wird mit 60 mL Diethylether versetzt und der Feststoff abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (PE:EE 1:1, Säule B). Es wird ein hellbrauner kristalliner Feststoff isoliert.

**Auswaage:** 5.406 g (21.3 mmol). **Ausbeute:** 91%. **Smp.:** 113 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta = 7.71$  (dd,  $^3J_{\text{H,P}} = 13.6$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom.}-o}$ ); 7.25 (dd,  $^4J_{\text{H,P}} = 3.9$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom.}-m}$ ); 2.39 (s, 3 H,  $\text{Me}_{\text{tolyl}}$ ); 1.57 (s, 6 H, Me); 1.36 (s, 6 H, Me) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta = 142.8$  (o, d,  $^4J_{\text{P,C}} = 3.3$  Hz,  $\text{C}_{\text{quat. arom. Me}}$ ); 131.4 (+, d,  $^2J_{\text{P,C}} = 11.0$  Hz, 2 C,  $\text{C}_{\text{arom.}-o}$ ); 129.2 (+, d,  $^3J_{\text{P,C}} = 15.5$  Hz, 2 C,  $\text{C}_{\text{arom.}-m}$ ); 125.7 (o, d,  $^1J_{\text{P,C}} = 188.8$  Hz, C-P); 88.5 (o, d,  $^2J_{\text{P,C}} = 1.1$  Hz, 2 C,  $\text{CMe}_2$ ); 25.0 (+, d,  $^3J_{\text{P,C}} = 4.4$  Hz, 2 C, Me); 24.3 (+, d,  $^3J_{\text{P,C}} = 5.5$  Hz, 2 C, Me); 21.6 (+,  $\text{C}_{\text{quat. arom. Me}}$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 243 MHz):  $\delta = 30.8$  ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3006$  ( $-\text{CH}_3$ ); 2981 ( $-\text{CH}_3$ ); 2929 ( $-\text{CH}_2$ ); 2850; 1626; 1606; 1576; 1505; 1482; 1464, 1449; 1399; 1389; 1376; 1313; 1259; 1212 ( $\text{P=O}$ ); 1192; 1170; 1142; 1125; 1023; 1014; 957; 947; 922; 877; 861; 821; 814; 798; 715; 664; 655; 564; 527; 513; 498; 482; 443; 421  $\text{cm}^{-1}$ .

**ESI-MS:** ber.  $[\text{M}^+]$ : 254.1

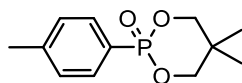
gef.: 255.1  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ; 509.1  $[2\text{M} + \text{H}]^+$ ; 531.2  $[2\text{M} + \text{Na}]^+$ .

**HR-ESI-MS:** ber.  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ : 277.0970 gef.  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ : 277.0972 ( $\Delta = 0.0002$  ppm).

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[84]</sup>



### 9.2.4 5',5'-Dimethyl-2-(4-methylphenyl)-1',3',2'-dioxaphosphinan-2-on (68)

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>P

M = 240.24 g/mol

Unter Stickstoffatmosphäre werden 0.300 g (2.0 mmol) 5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaphosphinan-2-on (**67**), 0.052 g (2.5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 0.28 mL abs. Et<sub>3</sub>N in 1 mL abs. Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.308 g (1.8 mmol) 4-Bromtoluol in 1 mL abs. Toluol gegeben. Anschließend wird 44 h bei 90 °C gerührt. Es wird mit 20 mL Diethylether versetzt und der Feststoff abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (PE:EE 1:1, Säule A), wobei ein farbloser kristalliner Feststoff isoliert wird.

**Auswaage:** 0.029 g (0.1 mmol). **Ausbeute:** 5%. **Smp.:** 97 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):  $\delta$  = 7.73 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 13.5, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 2 H, CH<sub>arom.-o</sub>); 7.29 (dd, <sup>4</sup>J<sub>H,P</sub> = 4.1, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 2 H, CH<sub>arom.-m</sub>); 4.29 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 11.1 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>); 3.84 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,P</sub> = 13.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>); 2.41 (s, 3 H, Me<sub>tolyl</sub>); 1.15 (s, 3 H, Me); 1.09 (s, 3 H, Me) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz):  $\delta$  = 143.6 (o, d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 188.8 Hz, C<sub>quat. arom.</sub>Me); 131.7 (+, d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 10.8 Hz, 2 C, C<sub>arom.-m</sub>); 129.4 (+, d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 16.6 Hz, 2 C, C<sub>arom.-m</sub>); 123.0 (o, d, <sup>1</sup>J<sub>P,C</sub> = 192.7 Hz, C-P); 75.5 (-, d, <sup>2</sup>J<sub>P,C</sub> = 6.6 Hz, 2 C, CH<sub>2</sub>); 32.6 (o, d, <sup>3</sup>J<sub>P,C</sub> = 5.5 Hz, CMe<sub>2</sub>); 21.7 (+, d, <sup>4</sup>J<sub>P,C</sub> = 4.9 Hz, 2 C, Me); 21.5 (+, C<sub>quat. arom.</sub>Me) ppm.

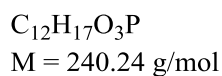
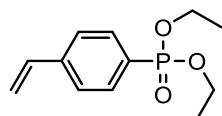
**<sup>31</sup>P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 243 MHz):  $\delta$  = 16.0 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2988 (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 2966 (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 2942 (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 2855 (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>); 1602; 1474; 1462; 1449; 1384; 1367; 1312; 1268; 1209 (P=O); 1185; 1126; 1049; 1020; 996; 974; 941; 921; 912; 830; 814; 772; 719; 704; 635; 614; 526; 500; 478; 441; 428 cm<sup>-1</sup>.

**ESI-MS:** ber. [M<sup>+</sup>]: 240.1 gef.: 263.1 [M + Na]<sup>+</sup>; 503.1 [2M + Na]<sup>+</sup>.

**APCI-HR-MS** (clz): ber. [M + H]<sup>+</sup>: 241.0994 gef. [M + H]<sup>+</sup>: 241.0991 ( $\Delta$  = 0.0003).

### 9.2.5 Diethyl (4-ethenylphenyl)phosphonat (124)



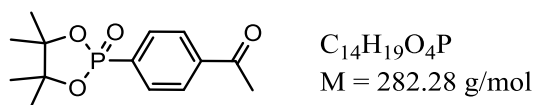
Unter Stickstoffatmosphäre werden 0.410 g (3.0 mmol) Diethylphosphit (**127**), 0.156 g (5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 0.41 mL abs. Et<sub>3</sub>N in 2 mL abs. Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.500 g (23.2 mmol) 4-Bromstyrol (**130**) in 2 mL abs. Toluol gegeben. Anschließend wird 8 h bei 90 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird danach mit 10 mL Diethylether versetzt und der Feststoff abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (PE:EE 1.5:1, Säule A). Es wird eine farblose Flüssigkeit isoliert.

**Auswaage:** 0.517 g (2.2 mmol). **Ausbeute:** 80%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 7.76 (dd,  $^3J_{H,P}$  = 13.1,  $^3J_{H,H}$  = 8.1 Hz, 2 H, CH<sub>arom.-o</sub>); 7.48 (dd,  $^4J_{H,P}$  = 3.7,  $^3J_{H,H}$  = 8.1 Hz, 2 H, CH<sub>arom.-m</sub>); 6.73 (dd,  $^3J_{H,H}$  = 17.7, 10.9 Hz, 1 H, CH<sub>vin.</sub>); 5.86 (d,  $^3J_{H,H}$  = 17.7 Hz, 1 H, CH<sub>2, vin.</sub>); 5.38 (d,  $^3J_{H,H}$  = 10.9 Hz, 1 H, CH<sub>2, vin.</sub>); 4.18 - 4.01 (m, 4 H, O-CH<sub>2</sub>); 1.32 (t,  $^3J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 6 H, Me) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 141.4 (o, d,  $^4J_{P,C}$  = 3.0 Hz, C<sub>quat. arom.</sub> CH<sub>vin.</sub>); 135.9 (+, CH<sub>vin.</sub>); 132.1 (+, d,  $^3J_{P,C}$  = 10.3 Hz, 2 C, C<sub>arom.-m</sub>); 127.3 (o, d,  $^1J_{P,C}$  = 189.4 Hz, C-P); 126.1 (+, d,  $^2J_{P,C}$  = 15.4 Hz, 2 C, C<sub>arom.-o</sub>); 116.5 (-, CH<sub>2, vin.</sub>); 62.0 (-, d,  $^2J_{P,C}$  = 5.1 Hz, 2 C, O-CH<sub>2</sub>); 16.3 (+, d,  $^3J_{P,C}$  = 6.6 Hz, 2 C, Me) ppm.

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[148]</sup>

**9.2.6 2-(4-Acetylphenyl)-4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaphospholan-2-on (126)**

Unter Stickstoffatmosphäre werden 0.454 g (2.8 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan-2-on (**63**), 0.144 g (5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 0.38 mL abs.  $\text{Et}_3\text{N}$  in 2 mL abs. Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.500 g (2.5 mmol) 4-Bromacetophenon (**125**) in 2 mL abs. Toluol gegeben. Anschließend wird 40 h bei 90 °C gerührt. Es wird mit 10 mL Diethylether versetzt und der Feststoff abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (PE:EE 1:1, Säule A). Es wird ein farbloser Feststoff isoliert.

**Auswaage:** 0.144 g (0.5 mmol).      **Ausbeute:** 18%.      **Smp.:** 144 °C.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  = 8.00 (dd,  $^3J_{\text{H,P}} = 8.6 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}-m}$ ); 7.91 (dd,  $^3J_{\text{H,P}} = 13.2 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom.}-o}$ ); 2.62 (s, 3 H,  $\text{C}=\text{O}-\text{Me}$ ); 1.59 (s, 6 H, Me); 1.34 (s, 6 H, Me) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  = 197.3 (o,  $\text{C}=\text{O}$ ); 139.6 (o, d,  $^4J_{\text{P,C}} = 3.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{quat. arom. C}=\text{O}}$ ); 134.1 (o, d,  $^1J_{\text{P,C}} = 183.6 \text{ Hz}$ , C-P); 131.4 (+, d,  $^2J_{\text{P,C}} = 11.0 \text{ Hz}$ , 2 C,  $\text{C}_{\text{arom.}-o}$ ); 128.1 (+, d,  $^3J_{\text{P,C}} = 15.5 \text{ Hz}$ , 2 C,  $\text{C}_{\text{arom.}-m}$ ); 89.2 (o, 2 C,  $\text{C}_{\text{quat. Me}_2}$ ); 26.8 (+, 1C,  $\text{Me}-\text{C}=\text{O}$ ); 25.0 (+, d,  $^3J_{\text{P,C}} = 3.6 \text{ Hz}$ , 2 C, Me); 24.3 (+, d,  $^3J_{\text{P,C}} = 5.5 \text{ Hz}$ , 2 C, Me) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 243 MHz):  $\delta$  = 28.9 ppm.

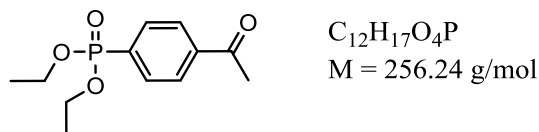
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2996 ( $-\text{CH}_3$ ); 1687 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1602; 1562; 1453; 1431; 1395; 1372; 1361; 1288; 1253; 1209; 1188; 1168; 1143; 1121; 1073; 1015; 1011; 957; 945; 925; 878; 856; 822; 815; 794; 768; 724; 660; 644; 630; 597; 585; 563; 530; 504; 491; 448; 434  $\text{cm}^{-1}$ .

**ESI-MS:** ber.  $[\text{M}^+]$ : 282.1

gef.: 305.1  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ; 587.2  $[2\text{M} + \text{Na}]^+$ ; 869.3  $[3\text{M} + \text{Na}]^+$ .

**HR-ESI-MS** (clz): ber.  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ : 305.0919; gef.  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ : 305.0914 ( $\Delta = 0.0005$ ).

### 9.2.7 Diethyl(4-acetylphenyl)phosphonat (128)



Unter Stickstoffatmosphäre werden 0.380 g (2.8 mmol) Diethylphosphit (**127**), 0.144 g (5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 0.38 mL abs.  $\text{Et}_3\text{N}$  in 2 mL abs. Toluol gelöst. Zu dieser Lösung werden 0.500 g (2.5 mmol) 4-Bromacetophenon (**125**) in 2 mL abs. Toluol gegeben. Anschließend wird 8 h bei 90 °C gerührt. Es wird mit 10 mL Diethylether versetzt und der Feststoff abfiltriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (PE:EE 1:1, Säule A). Es wird eine farblose Flüssigkeit isoliert.

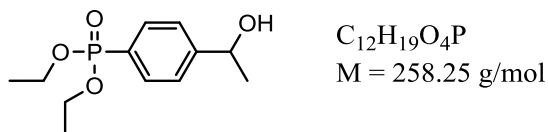
**Auswaage:** 0.503 g (2.0 mmol).      **Ausbeute:** 78%.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 8.00 - 7.97$  (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom.}-m}$ );  $7.91 - 7.85$  (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom.}-o}$ );  $4.14 - 4.04$  (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ );  $2.60$  (s, 3 H,  $\text{Me-C=O}$ );  $1.30$  (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 6 H, Me) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta = 197.5$  (o,  $\text{C=O}$ );  $139.8$  (o, d,  $^4J_{\text{P,C}} = 2.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{quat. arom. C=O}}$ );  $133.4$  (o, d,  $^1J_{\text{P,C}} = 186.2 \text{ Hz}$ , C-P);  $132.1$  (+, d,  $^2J_{\text{P,C}} = 9.8 \text{ Hz}$ , 2 C,  $\text{C}_{\text{arom.}-o}$ );  $128.0$  (+, d,  $^3J_{\text{P,C}} = 14.6 \text{ Hz}$ , 2 C,  $\text{C}_{\text{arom.}-m}$ );  $62.4$  (-, d,  $^2J_{\text{P,C}} = 6.0 \text{ Hz}$ , 2 C,  $\text{CH}_2$ );  $26.8$  (+,  $\text{Me-C=O}$ );  $16.3$  (+, d,  $^3J_{\text{P,C}} = 6.6 \text{ Hz}$ , 2 C, Me) ppm.

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[106,148]</sup>

### 9.2.8 Diethyl(4-(1-hydroxyethyl)phenyl)phosphonat (129)



In einem Kolben werden 0.500 g (2.0 mmol) Diethyl(4-acetylphenyl)phosphonat (**128**) in einem Gemisch aus 1 mL THF und 0.2 mL dest. Wasser gelöst. Es werden 0.038 g (1.0 mmol) Natriumborhydrid vorsichtig zugegeben und 15 min bei Rt gerührt. Danach wird mit 1 mL dest. Wasser versetzt und weitere 15 min bei Rt gerührt. Die Lösung wird mit weiteren 20 mL Wasser versetzt und anschließend mit 3x20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels ergibt das Produkt als farblose Flüssigkeit.

**Auswaage:** 0.439 g (1.7 mmol).      **Ausbeute:** 87%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 7.76 (dd,  $^3J_{H,P}$  = 13.1,  $^3J_{H,H}$  = 8.1 Hz, 2 H, CH<sub>arom.-o</sub>); 7.47 (dd,  $^3J_{H,P}$  = 4.0,  $^3J_{H,H}$  = 8.1 Hz, 2 H, CH<sub>arom.-m</sub>); 4.95 (q,  $^3J_{H,H}$  = 6.4 Hz, 1 H, CH-OH); 4.18 - 4.02 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>); 1.50 (d,  $^3J_{H,H}$  = 6.4 Hz, 3 H, Me-CH-OH); 1.31 (t,  $^3J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 6 H, Me) ppm.

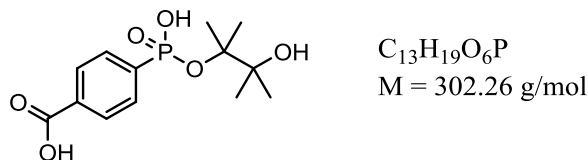
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 150.7 (o, d,  $^4J_{P,C}$  = 2.9 Hz, C<sub>quat. arom.</sub> CH-OH); 131.9 (+, d,  $^3J_{P,C}$  = 10.2 Hz, 2 C, C<sub>arom.-m</sub>); 126.9 (o, d,  $^1J_{P,C}$  = 189.9 Hz, C-P); 125.4 (+, d,  $^2J_{P,C}$  = 15.2 Hz, 2C, C<sub>arom.-o</sub>); 69.7 (+, CH-OH); 62.1 (-, d,  $^3J_{P,C}$  = 5.6 Hz, 2 C, CH<sub>2</sub>); 25.3 (+, Me-CH-OH); 16.3 (+, d,  $^3J_{P,C}$  = 6.1 Hz, 2 C, Me) ppm.

**ESI-MS:** ber. [M<sup>+</sup>]: 258.3      gef.: 281.1 [M + Na]<sup>+</sup>; 301.0 [M - 3H + 2Na]<sup>+</sup>; 539.2 [2M + Na]<sup>+</sup>; 559.1 [2M - 3H + 2Na]<sup>+</sup>.

**HR-ESI-MS:** ber. [M + Na]<sup>+</sup>: 281.0919      gef. [M + Na]<sup>+</sup>: 281.0923 ( $\Delta$  = 0.0004).

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[118,149]</sup>

### 9.2.9 4-(Hydroxy((3-hydroxy-2,3-dimethylbutan-2-yl)oxy)phosphoryl)benzoesäure (65)



Zu einer Suspension aus 5.000 g (19.7 mmol) 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-tolyl)-1,3,2-dioxaphospholan-2-on (**64**), 0.304 g (0.7 mmol, 3.5 mol%) Methyltriethylammoniumchlorid und 1.965 g (49.2 mmol) Natriumhydroxid in 65 mL dest. Wasser wird eine Lösung aus 9.321 g (59.0 mmol) Kaliumpermanganat in 350 mL dest. Wasser gegeben. Es wird 5 h bei 85 °C gerührt. Nach dem Abkühlen werden 40 mL Ethanol zugegeben, und der entstandene Niederschlag wird abgesaugt. Das Filtrat wird mit konz. HCl auf pH 7 eingestellt und das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit ca. 30 mL 10 proz. HCl aufgenommen. Der Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals mit ca. 15 mL kaltem Wasser neutral gewaschen. Der Feststoff wird im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

**Auswaage:** 4.894 g (16.2 mmol).    **Ausbeute:** 82%.    **Smp.:** > 250 °C (Zers.).

**$^1\text{H-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 600 MHz):  $\delta$  = 12.47 (bs, 1 H, COOH); 8.02 - 8.00 (m, 2 H,  $\text{C}_{\text{arom.}-o}$ ); 7.82 - 7.79 (m, 2 H,  $\text{C}_{\text{arom.}-m}$ ); 4.61 (bs, 1 H,  $\text{Me}_2\text{C-OH}$ ); 1.41 (s, 6 H,  $\text{Me}_2\text{C-O-P}$ ); 1.11 (s, 6 H,  $\text{Me}_2\text{C-OH}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 150 MHz):  $\delta$  = 166.8 (o, C=O); 138.1 (o, d,  $^1J_{\text{P,C}} = 188.3 \text{ Hz}$ , C-P); 133.0 (o, d,  $^4J_{\text{P,C}} = 3.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{quat.arom}}\text{C=O}$ ); 130.8 (+, d,  $^2J_{\text{P,C}} = 9.9 \text{ Hz}$ , 2 C,  $\text{C}_{\text{arom}-m}$ ); 128.9 (+, d,  $^3J_{\text{P,C}} = 14.3 \text{ Hz}$ , 2 C,  $\text{C}_{\text{arom}-o}$ ); 87.9 (o, d,  $^2J_{\text{P,C}} = 8.9 \text{ Hz}$ , C-O-P); 73.3 (o, d,  $^3J_{\text{P,C}} = 7.2 \text{ Hz}$ , C- $\text{Me}_2\text{-OH}$ ); 24.9 (+, 2 C, Me-O-P); 23.5 (+, 2 C,  $\text{Me-C-OH}$ ) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (DMSO- $d_6$ , 243 MHz):  $\delta$  = 10.2 ppm.

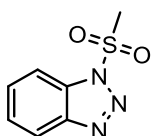
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3413; 2988 (-CH<sub>3</sub>); 2947 (-CH<sub>3</sub>); 2621 (P-OH); 1710 (C=O); 1566; 1400 (P-Ph); 1384; 1325; 1240 (P=O); 1170; 1155; 1139; 1105; 1013; 968; 957; 861; 810; 794; 767; 745; 693; 662; 635; 596; 589; 552; 530; 510; 477; 459  $\text{cm}^{-1}$ .

**ESI-MS:** ber.  $[\text{M}^+]$ : 302.1    gef.: 301.0  $[\text{M} - \text{H}]^+$ ; 302.1  $[\text{M}^+]$ ; 603.2  $[2\text{M} - \text{H}]^+$ .

**HR-ESI-MS:** ber.  $[M + Na]^+$ : 325.0817    gef.  $[M + Na]^+$ : 325.0820 ( $\Delta = 0.0003$ ).

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[84]</sup>

### 9.2.10 1-(Methylsulfonyl)-1*H*-benzotriazol (**121**)



$C_7H_7N_3O_2S$   
 $M = 197.21 \text{ g/mol}$

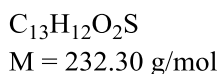
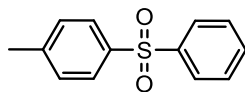
Unter Stickstoffatmosphäre werden 2.000 g (16.8 mmol) 1*H*-Benzotriazol (**51**) und 2.126 g (26.9 mmol) Pyridin in 20 mL abs. Toluol gelöst. Bei 0 °C werden langsam 2.310 g (20.2 mmol) Methylsulfonylchlorid (**120**) in 3 mL abs. Toluol zugegeben. Die Lösung wird 18 h bei Rt gerührt. Sie wird mit 30 mL EE und 20 mL Wasser versetzt. Die organische Phase wird nochmals mit 30 mL Wasser und dann mit 30 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Danach wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert.

**Auswaage:** 2.070 g (10.5 mmol).    **Ausbeute:** 62%.    **Smp.:** 110 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 8.15 (ddd,  $J_{H,H}$  = 8.3, 1.1, 1.1 Hz, 1 H, H6); 8.01 (ddd,  $J_{H,H}$  = 8.3, 1.1, 1.1 Hz, 1 H, H3); 7.68 (ddd,  $J_{H,H}$  = 8.3, 7.2, 1.1 Hz, 1 H, H5); 7.53 (ddd,  $J_{H,H}$  = 8.3, 7.2, 1.1 Hz, 1 H, H4); 3.51 (s, 3 H, Me) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 145.2 (o, C2); 131.7 (o, C1); 130.5 (+, C5); 126.0 (+, C4); 120.6 (+, C3); 111.9 (+, C6); 42.8 (+, Me) ppm.

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[113]</sup>

9.2.11 1-(Phenylsulfonyl)-4-methylbenzol (**91**)

Unter Stickstoffatmosphäre werden 1.000 g (5.7 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurefluorid in (**89**) 60 mL abs. THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Nun werden 1.448 g (17.2 mmol, 9 mL einer 1.9 M Lösung) Phenyllithium (**90**) langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird noch 4 h bei Rt gerührt und anschließend mit 50 mL ges. Ammoniumchloridlösung versetzt. Das THF wird im Vakuum restlos entfernt und die wässrige Phase mit 3x20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organ. Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird entfernt. Der erhaltene Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (PE:EE 10:1, Säule A).

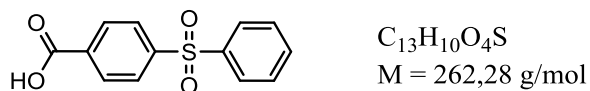
**Auswaage:** 1.172 g (5.0 mmol).      **Ausbeute:** 89%.      **Smp.:** 125 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 7.94 - 7.92 (m, 2 H, CH<sub>tolyl</sub>-*o*); 7.84 - 7.81 (m, 2 H, CH<sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sub>-*o*); 7.54 - 7.46 (m, 3 H, CH<sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sub>-*m* + *p*); 7.30 - 7.28 (m, 2 H, CH<sub>tolyl</sub>-*m*); 2.39 (s, 3 H, Me) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 144.1 (o, C<sub>quat. arom.</sub>Me); 141.9 (o, C<sub>quat. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sub>); 138.6 (o, C<sub>quat. tolyl</sub>); 132.9 (+, C<sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sub>-*p*); 129.9 (+, 2 C, C<sub>tolyl</sub>-*m*); 129.2 (+, 2 C, C<sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sub>-*m*); 127.7 (+, 2 C, C<sub>tolyl</sub>-*o*); 127.4 (+, 2 C, C<sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sub>-*o*); 21.5 (+, Me) ppm.

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[150]</sup>



**9.2.12 4-(Phenylsulfonyl)benzoesäure (92)**

Zu einer Suspension aus 0.500 g (2.2 mmol) 1-(Phenylsulfonyl)-4-methylbenzol (**91**), 0.033 g (0.08 mmol, 3.5 mol%) Methyltriocetylammmoniumchlorid und 0.215 g (5.4 mmol) Natriumhydroxid in 40 mL dest. Wasser werden 1.021 g (6.5 mmol) Kaliumpermanganat gegeben. Die Lösung wird 7 h bei 90 °C gerührt. Nach dem Abkühlen werden 4 mL Ethanol zugegeben, und der entstandene Niederschlag wird abgesaugt. Das Filtrat wird mit konz. HCl auf pH 1 angesäuert, der ausgefallene farblose Niederschlag abgesaugt und mehrmals mit ca. 15 mL kaltem Wasser neutral gewaschen. Der Feststoff wird im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

**Auswaage:** 0.176 g (0.7 mmol).      **Ausbeute:** 31%.      **Smp.:** > 245 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 600 MHz):  $\delta$  = 13.51 (bs, 1H, COOH); 8.14 - 8.12 (m, 2 H, CH<sub>arom.-m</sub>); 8.09 - 8.06 (m, 2 H, C<sub>arom.-o</sub>); 8.00 - 7.98 (m, 2 H, C<sub>C6H5-o</sub>); 7.73 - 7.70 (m, 1 H, C<sub>C6H5-p</sub>); 7.65 - 7.63 (m, 2 H, C<sub>C6H5-m</sub>) ppm.

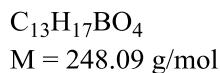
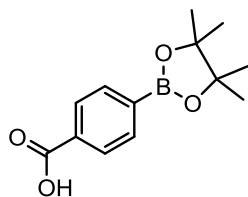
**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 150 MHz):  $\delta$  = 165.9 (o, C=O); 144.6 (o, C<sub>quat. arom.</sub> C=O); 140.3 (o, C<sub>quat. C6H5S</sub>); 135.2 (o, C<sub>quat. arom.</sub> S); 134.1 (+, C<sub>C6H5-p</sub>); 130.5 (+, 2 C, C<sub>arom.-m</sub>); 129.9 (+, 2 C, C<sub>C6H5-m</sub>); 127.7 (+, 2 C, C<sub>arom.-o</sub>); 127.5 (+, 2 C, C<sub>C6H5-o</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3097; 3049; 2851; 2674; 2554; 1694 (C=O); 1600; 1573; 1491; 1447; 1429; 1399; 1327; 1309; 1288; 1181; 1158; 1128; 1113; 1102; 1069; 1016; 999; 929; 868; 845; 822; 772; 756; 730; 705; 688; 684; 652; 614; 604; 577; 564; 550; 490; 471; 457; 425 cm<sup>-1</sup>.

**ESI-MS:** ber. [M<sup>+</sup>]: 262.0    gef.: 261.0 [M - H]<sup>+</sup>; 262.0 [M<sup>+</sup>]; 545.0 [2M - 2H + Na]<sup>+</sup>.

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[112,151]</sup>

### 9.2.13 4-(4',4',5',5'-Tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)benzoesäure (72)



In einem Kolben werden 1.000 g (6.0 mmol) 4-(Dihydroxyboryl)benzoesäure (**73**) und 0.712 g (6.0 mmol) Pinacol (**61**) in 30 mL abs. THF suspendiert und für 15 min bei Rt gerührt. Entfernen des Lösungsmittels ergibt ein farbloses Produkt.

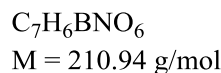
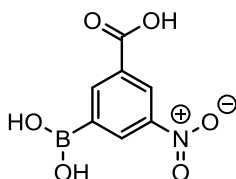
**Auswaage:** 1.496 g (6.0 mmol).     **Ausbeute:** 100%.     **Smp.:** 228 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 13.10 (bs, 1 H, COOH); 7.94 (d,  $^3J_{H,H}$  = 8.2 Hz, 2 H, CH<sub>arom.-m</sub>); 7.78 (d,  $^3J_{H,H}$  = 8.2 Hz, 2 H, CH<sub>arom.-o</sub>); 1.30 (s, 12 H, Me) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 150 MHz):  $\delta$  = 167.2 (o, C=O); 134.4 (+, 2 C, C<sub>arom.-m</sub>); 133.6 (o, C-B); 131.5 (o, C<sub>quat. arom.</sub> C=O); 128.5 (+, 2 C, C<sub>arom.-o</sub>); 84.0 (o, 2 C, C<sub>quat.</sub> Me<sub>2</sub>); 24.7 (+, 4 C, Me) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[152]</sup>

### 9.2.14 3-(Dihydroxyboryl)-5-nitrobenzoesäure (87)



Es werden 5.000 g (30.1 mmol) 3-(Dihydroxyboryl)benzoesäure (**86**) in 15.0 mL konz. Schwefelsäure suspendiert und anschließend mit 15.0 mL rauchender Salpetersäure versetzt. Die Lösung wird für 75 min bei Rt gerührt und die Reaktionslösung anschließend auf 150 g Eis gegeben. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Isoliert wird ein gelber Feststoff.

**Auswaage:** 3.212 g (15.2 mmol). **Ausbeute:** 51%. **Smp.:** 223 °C.

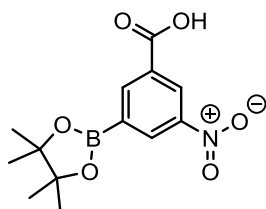
**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 13.63 (bs, 1 H, COOH); 8.82 – 8.81 (m, 1 H, CH<sub>arom.-o</sub> o. CH<sub>arom.-p</sub>); 8.76 (s, 1 H, CH<sub>arom.-o</sub> o. CH<sub>arom.-p</sub>); 8.71 (bs, 2 H, B-OH); 8.65 – 8.64 (m, 1 H, CH<sub>arom.-o</sub> o. CH<sub>arom.-p</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 165.9 (o, C=O); 147.6 (o, C-NO<sub>2</sub>); 140.8 (+, C<sub>arom.-p</sub>); 132.1 (+, C<sub>arom.-o</sub>-CB); 131.8 (o, C<sub>quat. arom.</sub>C=O); 125.2 (+, C<sub>arom.-o</sub>-CNO<sub>2</sub>) ppm. Aufgrund der extremen Linienverbreiterung, verursacht durch die Quadrupolrelaxation des Bors, ist das quartäre Kohlenstoffatom, welches am Bor gebunden ist (C-B), in einem eindimensionalen Spektrum nicht detektierbar.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3569; 3482; 3116; 3082; 1716 (C=O); 1639; 1615; 1585; 1530; 1470; 1426; 1380; 1338; 1308; 1276; 1251; 1139; 1097; 923; 910; 825; 761; 741; 685; 609; 515; 454; 448; 432 cm<sup>-1</sup>.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[111]</sup>

### 9.2.15 3-Nitro-5-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)benzoesäure (**88**)



C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>BNO<sub>6</sub>  
M = 293.08 g/mol

Unter Stickstoffatmosphäre werden 0.100 g (0.5 mmol) 3-(Dihydroxyboryl)-5-nitrobenzoesäure (**87**) und 0.056 g (0.5 mmol) getrocknetes Pinacol (**61**) in 2 mL abs. THF für 4 h bei Rt gerührt. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt einen gelben Feststoff.

**Auswaage:** 0.115 g (0.4 mmol). **Ausbeute:** 79%. **Smp.:** > 210 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 600 MHz):  $\delta$  = 13.76 (bs, 1 H, COOH); 8.67 - 8.66 (m, 1 H, CH<sub>arom.-o</sub>-CNO<sub>2</sub>); 8.51 – 8.50 (m, 2 H, CH<sub>arom.-o</sub>-CB u. CH<sub>arom.-p</sub>); 1.34 (s, 12 H, Me) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (DMSO-d<sub>6</sub>, 150 MHz):  $\delta$  = 165.3 (o, C=O); 147.7 (o, C-NO<sub>2</sub>); 140.3 (+, C<sub>arom.-o</sub>-CB o. C<sub>arom.-p</sub>); 132.3 (o, C<sub>quat. arom.</sub>C=O); 131.8 (+, C<sub>arom.-o</sub>-CB o. C<sub>arom.-p</sub>); 126.2 (+, C<sub>arom.-o</sub>-CNO<sub>2</sub>); 84.8 (o, 2 C, C<sub>quat. Me</sub>); 24.6 (+, 4 C, Me) ppm. Aufgrund der extremen

Linienverbreiterung, verursacht durch die Quadrupolrelaxation des Bors, ist das Kohlenstoffatom welches am Bor gebunden ist (C-B), in einem eindimensionalen Spektrum nicht detektierbar.

**$^{11}\text{B}$ -NMR** (DMSO- $d_6$ , 193 MHz):  $\delta = 30.5$  ppm.

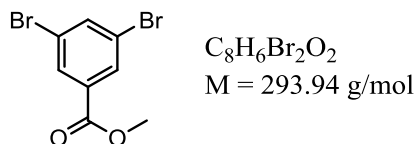
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3076$ ; 2982; 2625; 2542; 1714 (C=O); 1694; 1618; 1585; 1540; 1462; 1409; 1383; 1364; 1337; 1308; 1283; 1265; 1245; 1212; 1166; 1137; 1081; 1002; 967; 922; 912; 895; 846; 823; 788; 779; 740; 707; 689; 677; 659; 641; 593; 575; 523  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (20 eV);  $m/z$  (%): 293 (12)  $[\text{M}]^+$ ; 278 (100)  $[\text{M} - \text{O} + \text{H}]^+$ ; 250 (70)  $[\text{M} - \text{CO}_2 + \text{H}]^+$ ; 191 (55)  $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}]^+$ ; 165 (43)  $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{13}\text{BO}_2]^+$ ; 147 (65)  $[\text{M} - \text{C}_7\text{H}_4\text{N}_3\text{O}]^+$ .

**ESI-MS**: ber.  $[\text{M}^+]$ : 293.1      gef.: 246.1  $[\text{M} + \text{NO}_2]^+$ ; 292.0  $[\text{M} - \text{H}]^+$ .

**APCI-HR-MS** (clz): ber.  $[\text{M}^+]$ : 293.1071  
gef.  $[\text{M}^+]$ : 293.1091 ( $\Delta = 0.0020$ ).

### 9.2.16 3,5-Dibrombenzoesäuremethylester (81)



In einem Kolben werden 1.000 g (3.6 mmol) 3,5-Dibrombenzoesäure (**80**) in 20 mL Methanol gelöst und mit 1.0 mL konz. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wird 16 h unter Rückfluss gerührt. Der Rückstand wird in ca. 20 mL Wasser gegossen und zweimal mit je 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit je 20 mL Wasser sowie ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels ergibt einen gelben Feststoff als Produkt.

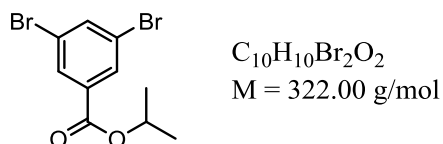
**Auswaage**: 0.997 g (3.4 mmol).      **Ausbeute**: 95%.      **Smp.**: 64 °C.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta = 8.10$  (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom.}-o}$ ); 7.84 (dd,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{C}_{\text{arom.}-p}$ ); 3.93 (s, 3 H, Me) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta = 164.5$  (o, C=O); 138.2 (+,  $\text{C}_{\text{arom.}-p}$ ); 133.3 (o,  $\text{C}_{\text{quat. arom. C=O}}$ ); 131.3 (+, 2 C,  $\text{C}_{\text{arom.}-o}$ ); 123.0 (o, 2 C, C-Br); 52.7 (+, Me) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[153]</sup>

### 9.2.17 3,5-Dibrombenzoesäureisopropylester (82)



In einem Kolben werden 0.500 g (1.8 mmol) 3,5-Dibrombenzoesäure (**80**) in 10 mL Isopropanol gelöst und mit 0.5 mL konz. Schwefelsäure versetzt. Die Lösung wird 16 h unter Rückfluss gerührt. Der Rückstand wird in ca. 20 mL Wasser gegossen und zweimal mit je 20 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit je 20 mL Wasser sowie ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt den farblosen Feststoff.

**Auswaage:** 0.487 g (1.5 mmol).      **Ausbeute:** 84%.      **Smp.:** 52 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):  $\delta$  = 8.08 (d,  $^4J_{H,H} = 1.8 \text{ Hz}$ , 2 H, CH<sub>arom.-o</sub>); 7.83 (dd,  $^4J_{H,H} = 1.8 \text{ Hz}$ , 1 H, CH<sub>arom.-p</sub>); 5.24 (sept.,  $^3J_{H,H} = 6.2 \text{ Hz}$ , 1 H, O-CH); 1.37 (d,  $^3J_{H,H} = 6.2 \text{ Hz}$ , 6 H, Me) ppm.

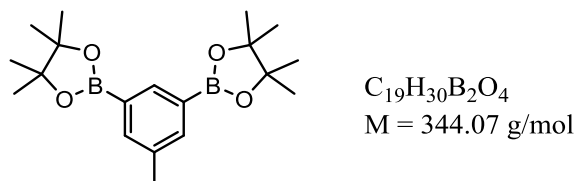
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz):  $\delta$  = 163.5 (o, C=O); 138.0 (+, C<sub>arom.-p</sub>); 134.1 (o, C<sub>quat. arom.</sub> C=O); 131.3 (+, 2 C, C<sub>arom.-o</sub>); 122.9 (o, 2 C, C-Br); 69.6 (+, O-CH); 21.8 (+, 2 C, Me) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3075; 2975; 2932; 2868; 1719 (C=O); 1681; 1559; 1467; 1453; 1421; 1383; 1370; 1354; 1335; 1252; 1243; 1178; 1147; 1136; 1097; 994; 925; 900; 886; 831; 759; 742; 717; 661; 532; 491; 459; 419 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** (70 eV);  $m/z$  (%): 322 (50) [M<sup>+</sup>]; 280 (90) [M - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>; 263 (100) [M - C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>; 242 (50) [M + H - Br]<sup>+</sup>; 201 (35); 129 (35).

**APCI-HR-MS** (clz): ber. [M + H]<sup>+</sup>: 320.9126      gef. [M + H]<sup>+</sup>: 320.9125 ( $\Delta = 0.0001$ ).

**9.2.18 2,2'-(5-Methyl-1,3-phenylen)bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan)**  
(**76**)



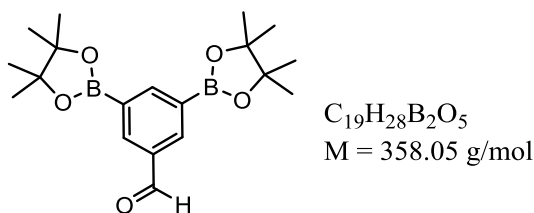
Unter Stickstoffatmosphäre werden 0.400 g (1.6 mmol) 3,5-Dibromtoluol (**74**), 0.976 g (3.8 mmol) Bispinacolatodibor(4) (**75**), 0.524 g (6.4 mmol) wasserfreies Natriumacetat, 0.018 g (0.03 mmol, 2 mol%) Bis(dibenzyliden)palladium(0) und 0.034 g (0.06 mmol, 4 mol%) DPEPhos gegeben und 2 d bei 110 °C gerührt. Die Lösung wird mit 15 mL von einem Gemisch aus Wasser und DCM (1:1) versetzt, und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit 20 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (PE:EE 10:1, Säule A). Isoliert wird ein farbloser Feststoff.

**Auswaage:** 0.348 g. **Ausbeute:** 63%.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 8.09 (s, 1 H, CH<sub>arom.</sub>-p); 7.73 (s, 2 H, CH<sub>arom.</sub>-o); 2.35 (s, 3 H, Me-C<sub>quat. arom.</sub>); 1.34 (s, 24 H, Me) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 138.4 (+, C<sub>arom.</sub>-p); 138.3 (+, 2 C, C<sub>arom.</sub>-o); 136.3 (o, C<sub>quat. arom.</sub>Me); 83.7 (o, 4 C, C<sub>quat.</sub>Me<sub>2</sub>); 24.9 (+, 8 C, Me); 21.0 (+, Me-C<sub>quat. arom.</sub>) ppm. Aufgrund der extremen Linienverbreiterung, verursacht durch die Quadrupolrelaxation des Bors, sind die quartären Kohlenstoffatome, welche am Bor gebunden sind (C-B), in einem eindimensionalen Spektrum nicht detektierbar.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[154]</sup>

**9.2.19 3,5-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (79)**

Unter Stickstoffatmosphäre werden 0.250 g (1.0 mmol) 3,5-Dibrombenzaldehyd (**78**), 0.559 g (2.2 mmol) Bispinacolatodibor(4) (**75**), 0.648 g (6.6 mmol) wasserfreies Kaliumacetat, 0.035 g (0.05 mmol, 5 mol%) Bis(tripenylphosphin)palladium(II)-dichlorid in 8 mL abs. Dioxan gegeben und 21 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wird mit ca. 30 mL eines Phosphatpuffers pH = 7 versetzt. Die wässrige Phase wird mit 3x30 mL EE extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit 30 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (PE:EE 5:1, Säule A). Isoliert wird ein farbloser Feststoff.

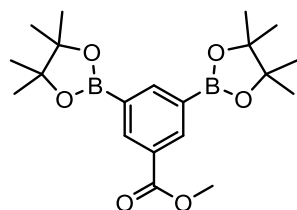
**Auswaage:** 0.248 g (0.7 mmol).      **Ausbeute:** 69%.      **Smp.:** 129 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ = 10.06 (s, 1 H, HC=O); 8.49 (dd, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.2 Hz, 1 H, CH<sub>arom.-p</sub>); 8.40 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.2 Hz, 2 H, CH<sub>arom.-o</sub>); 1.36 (s, 24 H, Me) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): δ = 192.7 (o, C=O); 146.8 (+, C<sub>arom.-p</sub>); 138.8 (+, 2 C, C<sub>arom.-o</sub>); 135.1 (o, C<sub>quat. arom.</sub>C=O); 84.2 (o, 4 C, C<sub>quat. Me</sub>); 24.9 (+, 8 C, Me) ppm. Aufgrund der extremen Linienverbreiterung, verursacht durch die Quadrupolrelaxation des Bors, sind die quartären Kohlenstoffatome, welche am Bor gebunden sind (C-B), in einem eindimensionalen Spektrum nicht detektierbar.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[110,155]</sup>

### 9.2.20 3,5-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)benzoesäuremethylester (83)



$C_{20}H_{30}B_2O_6$   
 $M = 388.07 \text{ g/mol}$

Unter Stickstoffatmosphäre werden 0.500 g (1.7 mmol) 3,5-Dibrombenzoesäuremethylester (**81**), 0.950 g (3.7 mmol) Bispinacolatodibor(4) (**75**), 1.101 g (11.2 mmol) wasserfreies Kaliumacetat, 0.060 g (0.09 mmol, 5 mol%) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid in 16 mL abs. Dioxan gegeben und 21 h bei 80 °C gerührt. Die Lösung wird mit ca. 20 mL eines Phosphatpuffers mit pH = 7 versetzt. Die wässrige Phase wird mit 3x20 mL EE extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit 30 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels wird der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (PE:EE 5:1, Säule A). Isoliert wird ein farbloser Feststoff.

**Auswaage:** 0.511 g (1.3 mmol). **Ausbeute:** 77%. **Smp.:** 176 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  = 8.55 (d,  $^4J_{H,H} = 1.2 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{C}_{\text{arom.}-o}$ ); 8.43 (dd,  $^4J_{H,H} = 1.2 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{C}_{\text{arom.}-p}$ ); 3.91 (s, 3 H, Me-O); 1.34 (s, 24 H, Me) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  = 167.2 (o, C=O); 145.4 (+,  $\text{C}_{\text{arom.}-p}$ ); 138.6 (+, 2 C,  $\text{C}_{\text{arom.}-o}$ ); 129.0 (o,  $\text{C}_{\text{quat. arom. C=O}}$ ); 84.0 (o, 4 C,  $\text{C}_{\text{quat. Me}_2}$ ); 51.9 (+, Me-O); 24.9 (+, 8 C, Me) ppm. Aufgrund der extremen Linienverbreiterung, verursacht durch die Quadrupolrelaxation des Bors, sind die quartären Kohlenstoffatome, welche am Bor gebunden sind (C5), in einem eindimensionalen Spektrum nicht detektierbar.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 193 MHz):  $\delta$  = 31.3 ppm.

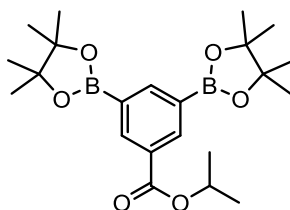
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2979 ( $\text{CH}_3$ ); 2953 ( $\text{CH}_3$ ); 1718 (C=O); 1595; 1451; 1401; 1380; 1373; 1354; 1312; 1271; 1245; 1215; 1168; 1140; 1113; 1006; 986; 966; 918; 890; 875; 847; 829; 773; 708; 692; 647; 579; 521; 460  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (70 eV);  $m/z$  (%): 388 (25) [ $\text{M}^+$ ]; 373 (25) [ $\text{M} - \text{CH}_3$ ] $^+$ ; 357 (12) [ $\text{M} - \text{CH}_3\text{O}$ ] $^+$ ; 345 (100) [ $\text{M} - \text{C}_3\text{H}_{10}$ ] $^+$ ; 289 (30); 245 (12) [ $\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{16}\text{BO}_2$ ] $^+$ ; 188 (12); 143 (20); 101 (12).



**APCI-HR-MS** (clz): ber.  $[M + H]^+$ : 389.2307      gef.  $[M + H]^+$ : 389.2305 ( $\Delta = 0.0002$ ).

**9.2.21 3,5-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)-benzoesäureisopropylester (84)**



$C_{22}H_{34}B_2O_6$   
 $M = 416.13 \text{ g/mol}$

Unter Stickstoffatmosphäre werden 0.750 g (2.3 mmol) 3,5-Dibrombenzoesäureisopropylester (**82**), 1.301 g (5.1 mmol) Bispinacolatodibor(4) (**75**), 1.490 g (15.2 mmol) wasserfreies Kaliumacetat, 0.081 g (0.12 mmol, 5 mol%) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid in 20 mL abs. Dioxan gegeben und 21 h bei 80 °C gerührt. Es wird mit ca. 30 mL eines Phosphatpuffers pH = 7 versetzt. Die wässrige Phase wird mit 3x30 mL EE extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit 40 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (PE:EE 5:1, Säule B). Isoliert wird ein farbloser Feststoff.

**Auswaage:** 0.728 g (1.7 mmol).      **Ausbeute:** 76%.      **Smp.:** 171 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  = 8.52 (d,  $^4J_{H,H} = 1.3 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom.}-o}$ ); 8.41 (dd,  $^4J_{H,H} = 1.3 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_{\text{arom.}-p}$ ); 5.27 (sept.,  $^3J_{H,H} = 6.3 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH-Me}_2$ ); 1.37 (d,  $J = 6.3 \text{ Hz}$ , 6 H,  $\text{Me-CH}$ ); 1.34 (s, 24 H, Me) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  = 166.3 (o, C=O); 145.3 (+,  $\text{C}_{\text{arom.}-p}$ ); 138.4 (+, 2 C,  $\text{C}_{\text{arom.}-o}$ ); 129.7 (o,  $\text{C}_{\text{quat. arom. C=O}}$ ); 128.4 (bs, o, 2 C, C-B); 84.0 (o, 4 C,  $\text{C}_{\text{quat. Me}_2}$ ); 68.3 (+,  $\text{CH-Me}_2$ ); 24.9 (+, 8 C, Me); 22.0 (+, 2 C,  $\text{Me-CH}$ ) ppm.

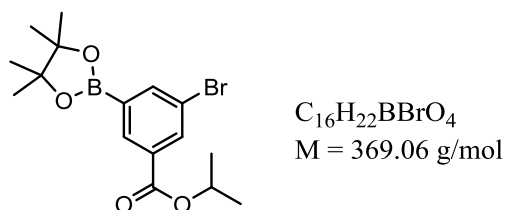
**$^{11}\text{B-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 193 MHz):  $\delta$  = 30.6 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2976 ( $\text{CH}_3$ ); 2934 ( $\text{CH}_3$ ); 1714 (C=O); 1596; 1451; 1405; 1391; 1380; 1372; 1350; 1332; 1317; 1258; 1214; 1179; 1166; 1142; 1105; 1005; 964; 932; 887; 847; 827; 771; 761; 720; 714; 691; 649; 578; 520; 463; 436; 415  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (70 eV);  $m/z$  (%): 416 (12)  $[M]^+$ ; 401 (12)  $[M - CH_3]^+$ ; 373 (8); 358 (15)  $[M - C_3H_6O]^+$ ; 331 (100)  $[M - C_4H_5O_2]^+$ ; 316 (12)  $[M - C_6H_{12}O]^+$ ; 231 (12)  $[M - C_9H_{18}BO_3]^+$ ; 101 (12).

**APCI-HR-MS** (clz): ber.  $[M + H]^+$ : 417.2620      gef.  $[M + H]^+$ : 417.2624 ( $\Delta = 0.0004$ ).

### 9.2.22 3-Brom-5-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)-benzoesäureisopropylester (85)



Unter Stickstoffatmosphäre werden 0.360 g (1.1 mmol) 3,5-Dibrombenzoesäureisopropylester (**82**), 0.681 g (2.7 mmol) Bispinacolatodibor(4) (**75**), 0.364 g (4.4 mmol) wasserfreies Natriumacetat, 0.013 g (0.02 mmol, 2 mol%) Bis(dibenzyliden)-palladium(0) und 0.024 g (0.04 mmol, 4 mol%) DPEPhos gegeben und 2 d bei 110 °C gerührt. Die Lösung wird mit 15 mL von einem Gemisch aus Wasser und DCM (1:1) versetzt, und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird noch mit 2x20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit 20 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (PE:EE 10:1, Säule A). Isoliert wird ein farbloser Feststoff.

**Auswaage:** 0.041 g (0.1 mmol).      **Ausbeute:** 10%.      **Smp.:** 97 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):  $\delta$  = 8.34 (dd,  $^4J_{H,H} = 1.6, 1.0$  Hz, 1 H, CH<sub>arom.</sub>-o-CB); 8.23 (dd,  $^4J_{H,H} = 2.1, 1.6$  Hz, 1 H, CH<sub>arom.</sub>-o-CBr); 8.08 (dd,  $^4J_{H,H} = 2.1, 1.0$  Hz, 1 H, C<sub>arom.</sub>-p); 5.25 (sept.,  $^3J_{H,H} = 6.3$  Hz, 1 H, CH-Me<sub>2</sub>); 1.37 (d,  $^3J_{H,H} = 6.3$  Hz, 6 H, Me-CH); 1.35 (s, 12 H, Me) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz):  $\delta$  = 164.8 (o, C=O); 141.5 (+, C<sub>arom.</sub>-p); 135.0 (+, C<sub>arom.</sub>-o-CBr); 134.0 (+, C<sub>arom.</sub>-o-CB); 132.3 (o, C<sub>quat. arom.</sub>-C=O); 131.6 (o, C-B); 122.3 (o, C-Br); 84.4 (o, 2 C, C<sub>quat.</sub>-Me<sub>2</sub>); 68.9 (+, CH); 24.8 (+, 4 C, Me); 21.9 (+, 2 C, Me-CH) ppm.

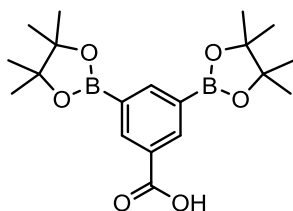
**$^{11}\text{B}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 193 MHz):  $\delta = 30.0$  ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2981$  ( $\text{CH}_3$ ); 2933 ( $\text{CH}_3$ ); 1715 ( $\text{C=O}$ ); 1600; 1475; 1455; 1444; 1414; 1392; 1380; 1356; 1337; 1318; 1291; 1255; 1217; 1182; 1168; 1147; 1135; 1104; 1011; 967; 930; 889; 857; 827; 761; 719; 710; 695; 668; 651; 580; 525; 514; 488; 459  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (20 eV);  $m/z$  (%): 369 (60) [ $\text{M}^+$ ]; 283 (100) [ $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$ ] $^+$ ; 254 (70) [ $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ ] $^+$ ; 208 (40); 165 (55) [ $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_9\text{BO}_2\text{Br}$ ] $^+$ ; 111 (100).

**APCI-HR-MS** (clz): ber. [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ : 369.0873      gef. [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ : 369.0873 ( $\Delta = 0.0000$ ).

### 9.2.23 3,5-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)benzoesäure (77)



$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{O}_6$   
 $M = 374.05$  g/mol

#### Variante 1:

In einem Kolben werden 0.076 g (0.2 mmol) 3,5-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)benzoesäureisopropylester (**84**), 0.073 g (2.0 mmol) NaOH und 4 mL dest. Wasser gegeben. Die Lösung wird 5 h bei 120 °C gerührt, mit konz. HCl angesäuert und der ausfallende Niederschlag abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Isoliert wird ein hellgelber Feststoff.

**Auswaage:** 0.022 g (0.06 mmol).      **Ausbeute:** 33%.      **Smp.:** > 190 °C (Zers.).

#### Variante 2:

In einem Kolben werden 1.500 g (3.9 mmol) 3,5-Bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)benzoesäuremethylester (**83**) und 0.309 g (7.7 mmol) Natriumhydroxid in 15 mL dest. Wasser suspendiert und für 5 h unter Rückfluss gerührt. Es wird mit konz. HCl angesäuert und der ausfallende Niederschlag abgesaugt, mit kaltem Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Isoliert wird ein farbloser Feststoff.

**Auswaage:** 1.186 g (3.2 mmol).      **Ausbeute:** 82%.      **Smp.:** > 190 °C (Zers.).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  = 13.07 (bs, 1 H,  $\text{COOH}$ ); 8.33 (s, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom.}-o}$ ); 8.20 (s, 1 H,  $\text{CH}_{\text{arom.}-p}$ ); 1.31 (s, 24 H, Me) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  = 167.0 (o,  $\text{C=O}$ ); 144.5 (+,  $\text{C}_{\text{arom.}-p}$ ); 137.8 (+, 2 C,  $\text{C}_{\text{arom.}-o}$ ); 129.8 (o,  $\text{C}_{\text{quat. arom.}}\text{C=O}$ ); 128.2 (bs, o, 2 C, C-B); 84.0 (o, 4 C,  $\text{C}_{\text{quat.}}\text{Me}_2$ ); 24.6 (+, 8 C, Me) ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 128 MHz):  $\delta$  = 31.5 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2977 ( $\text{CH}_3$ ); 2936 ( $\text{CH}_3$ ); 1684 ( $\text{C=O}$ ); 1596; 1450; 1435; 1381; 1372; 1359; 1316; 1283; 1268; 1214; 1169; 1140; 1006; 967; 919; 889; 848; 830; 779; 713; 704; 691; 645; 574; 522; 472  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (70 eV);  $m/z$  (%): 374 (60)  $[\text{M}^+]$ ; 331 (100)  $[\text{M} - \text{CO}_2 + \text{H}]^+$ ; 313 (45)  $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2]^+$ ; 254 (55); 205 (25)  $[\text{M} - \text{C}_{12}\text{H}_{25}]^+$ ; 129 (90)  $[\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{BO}_4]^+$ .

**APCI-HR-MS** (clz): ber.  $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 375.2150      gef.  $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 375.2149 ( $\Delta = 0.0001$ ).

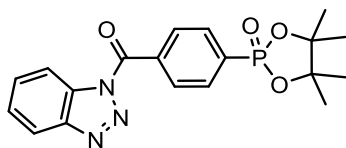
### 9.3 Aktivierungen von Carbonsäuren mit 1-*H*-Benzotriazol

#### *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Aktivierung von Carbonsäuren mit 1H-Benzotriazol*

Unter Stickstoffatmosphäre werden 1.0 mmol Carbonsäure und 3.0 mmol 1-*H*-Benzotriazol (**51**) in 15 mL abs. DCM suspendiert (bei 60.0 mmol werden nur ca. 125 mL abs. DCM verwendet). Anschließend wird 1.2 mmol Thionylchlorid zugegeben. Weiterhin wird bei der Reaktion von 1.0 mmol Carbonsäurechlorid mit 2.1 mmol 1-*H*-Benzotriazol und ohne Thionylchlorid gearbeitet. Nach 16 h Rühren bei Rt wird die Lösung mit 20 mL Wasser versetzt und die wässrige Phase mit 2x15 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit 6x10 mL 10%iger HCl und mit 1x20 mL ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen. Die org. Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt das Produkt.

Im Falle der 60.0 mmol je Ansatz wird die org. Phase mit 6x100 mL 10%iger HCl und mit 1x150 mL ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen.

### 9.3.1 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaphospholan-2-on)phenyl)methanon (99)



$C_{19}H_{20}N_3O_4P$   
 $M = 385.36 \text{ g/mol}$

Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.500 g (1.7 mmol) 4-(Hydroxy((3-hydroxy-2,3-dimethylbutan-2-yl)oxy)phosphoryl)benzoesäure (**65**), 1.179 g (9.9 mmol) 1*H*-Benzotriazol (**51**) in 25 mL abs. DCM und 0.24 mL (3.3 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt einen farblosen mikrokristallinen Feststoff.

**Auswaage:** 0.546 g (1.4 mmol). **Ausbeute:** 85%. **Smp.:** 205 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta = 8.40$  (ddd,  $^{3,4,5}J_{H,H} = 8.3, 1.0, 1.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH6}_{\text{Bt}}$ ); 8.30 – 8.28 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom.}-m}$ ); 8.18 (ddd,  $^{3,4,5}J_{H,H} = 8.3, 1.0, 1.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH3}_{\text{Bt}}$ ); 8.05 – 8.01 (m, 2 H,  $\text{CH}_{\text{arom.}-o}$ ); 7.74 (ddd,  $^{3,4}J_{H,H} = 8.3, 7.2, 1.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH5}_{\text{Bt}}$ ); 7.58 (ddd,  $^{3,4}J_{H,H} = 8.3, 7.2, 1.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH4}_{\text{Bt}}$ ); 1.62 (s, 6 H, Me); 1.40 (s, 6 H, Me) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta = 165.9$  (o, C=O); 145.8 (o,  $\text{C1}_{\text{quat. Bt}}$ ); 134.7 (o, d,  $^1J_{P,C} = 184.6 \text{ Hz}$ , C-P); 134.7 (o, d,  $^4J_{P,C} = 3.7 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{quat. arom. C=O}}$ ); 132.1 (o,  $\text{C2}_{\text{quat. Bt}}$ ); 131.5 (+, d,  $^2J_{P,C} = 15.2 \text{ Hz}$ , 2 C,  $\text{C}_{\text{arom.}-o}$ ); 131.0 (+, d,  $^3J_{P,C} = 10.4 \text{ Hz}$ , 2 C,  $\text{C}_{\text{arom.}-m}$ ); 130.7 (+,  $\text{C6}_{\text{Bt}}$ ); 126.6 (+,  $\text{C5}_{\text{Bt}}$ ); 120.3 (+,  $\text{C4}_{\text{Bt}}$ ); 114.8 (+,  $\text{C3}_{\text{Bt}}$ ); 89.4 (o, 2 C,  $\text{C}_{\text{quat. Me}_2}$ ); 25.0 (+, d,  $^3J_{P,C} = 4.2 \text{ Hz}$ , 2 C, Me); 24.3 (+, d,  $^3J_{P,C} = 5.3 \text{ Hz}$ , 2 C, Me) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 243 MHz):  $\delta = 27.7 \text{ ppm}$ .

**$^{15}\text{N-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 61 MHz):  $\delta = 4.6$ ; -17.1; -123.6 ppm.

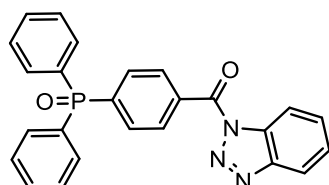
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2986$ ; 1709 (C=O); 1683; 1596; 1468; 1449; 1429; 1369; 1377; 1323; 1307; 1292; 1280; 1263; 1244; 1226; 1213 (P=O); 1188; 1169; 1154; 1144; 1129; 1121; 1105; 1038; 1019; 1003; 957; 941; 920; 877; 854; 844; 814; 795; 779; 773; 762; 754; 698; 662; 651; 635; 613; 584; 564; 530; 514; 507; 494; 486; 476; 452; 428;  $404\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (70 eV);  $m/z$  (%): 386 (3)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ; 357 (8)  $[\text{M} - \text{N}_2]^+$ ; 267 (35)  $[\text{M} - \text{Bt}]^+$ ; 241 (100)  $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2]^+$ ; 185 (83); 167 (57); 139 (30); 92 (25).

**HR-ESI-MS:** ber.  $[M + Na]^+$ : 408.1089    gef.  $[M + Na]^+$ : 408.1090 ( $\Delta = 0.0001$  ppm).

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[84]</sup>

### 9.3.2 1H-Benzotriazol-1-yl(4-(diphenylphosphoryl)phenyl)methanon (100)



$C_{25}H_{18}N_3O_2P$   
 $M = 423.41$  g/mol

Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 2.000 g (6.2 mmol) 4-(Diphenylphosphoryl)benzoesäure (**70**), 2.216 g (18.6 mmol) 1H-Benzotriazol (**51**) in 30 mL abs. DCM und 0.54 mL (7.4 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Die Lösung wird mit 30 mL Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird mit 2x15 mL abs. DCM gewaschen, und die vereinigten org. Phasen werden erneut mit 30 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Lösung wird auf ca. 10 mL Restvolumen eingeeengt und anschließend die resultierende konzentrierte Lösung des Rohprodukts säulenchromatographisch unter Verwendung von DCM als Eluent gereinigt (Fertigsäule *Varian Bond Elut scx*, 5 g). Alternativ kann der Stoff nach dem Entfernen des Lösungsmittels säulenchromatographisch mit PE:EE 0.75:1 gereinigt werden. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels resultiert ein farbloser Feststoff.

**Auswaage:** 2.006 g (4.7 mmol).    **Ausbeute:** 76%.    **Smp.:** 181 °C.

**$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 600 MHz):  $\delta$  = 8.41 (ddd,  $^{3,4,5}J_{H,H}$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H,  $CH_{6Bt}$ ); 8.28 – 8.26 (m, 2 H,  $CH_{arom.-o}$ ); 8.19 (ddd,  $^{3,4,5}J_{H,H}$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H,  $CH_{3Bt}$ ); 7.92 – 7.88 (m, 2 H,  $CH_{arom.-m}$ ); 7.74 – 7.70 (m, 5 H,  $CH_{C_6H_5-o}$  u.  $CH_{5Bt}$ ); 7.61 – 7.55 (m, 3 H,  $CH_{C_6H_5-p}$  u.  $CH_{4Bt}$ ); 7.52 – 7.49 (m, 4 H,  $CH_{C_6H_5-m}$ ) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 150 MHz):  $\delta$  = 166.0 (o, C=O); 145.8 (o,  $C_{2Bt}$ ); 138.5 (o, d,  $^1J_{P,C}$  = 99.6 Hz,  $C_{quat. arom.-P}$ ); 134.5 (o, d,  $^4J_{P,C}$  = 2.5 Hz,  $C_{quat. arom. C=O}$ ); 132.3 (+, d,  $^4J_{P,C}$  = 2.4 Hz, 2 C,  $C_{C_6H_5-p}$ ); 132.1 (+, d,  $^3J_{P,C}$  = 10.5 Hz, 4 C,  $C_{C_6H_5-m}$ ); 132.1 (o,  $C_{1Bt}$ ); 132.0 (+, d,  $^3J_{P,C}$  = 9.8 Hz, 2 C,  $C_{arom.-m}$ ); 131.6 (o, d,  $^1J_{P,C}$  = 104.6 Hz, 2 C,  $C_{quat. C_6H_5-P}$ ); 131.3 (+, d,  $^2J_{P,C}$

= 12.1 Hz, 2 C, C<sub>arom.-o</sub>); 130.7 (+, C5<sub>Bt</sub>); 128.7 (+, d,  $^2J_{P,C}$  = 12.3 Hz, 4 C, C<sub>C6H5-o</sub>); 126.6 (+, C4<sub>Bt</sub>); 120.3 (+, C3<sub>Bt</sub>); 114.7 (+, C6<sub>Bt</sub>) ppm.

**$^{31}\text{P}$ -NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 243 MHz):  $\delta$  = 27.8 ppm.

**$^{15}\text{N}$ -NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 61 MHz):  $\delta$  = 5.2; -16.3; -122.8 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3055; 1704 (C=O); 1597; 1556; 1484; 1450; 1436; 1394; 1363; 1323; 1309; 1289; 1243; 1228 (P=O); 1193; 1149; 1116; 1105; 1041; 1003; 935; 887; 841; 780; 771; 738; 721; 691; 657; 645; 631; 618; 593; 563; 538; 526; 505; 477; 430 cm<sup>-1</sup>.

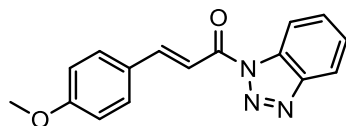
**ESI-MS:** ber. [M<sup>+</sup>]: 423.1 gef.: 446.0 [M + Na]<sup>+</sup>.

**HR-ESI-MS:** ber. [M + Na]<sup>+</sup>: 446.1036; gef. [M + Na]<sup>+</sup>: 446.1034 ( $\Delta$  = 0.0002 ppm).

ber. [M<sup>+</sup>]: 423.1132; gef. [M<sup>+</sup>]: 423.1137 ( $\Delta$  = 0.0005 ppm).

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[84,85]</sup>

### 9.3.3 (2E)-1-(1H-Benzotriazol-1-yl)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-on (107)



C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>  
M = 279.30 g/mol

Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 1.000 g (5.6 mmol) 4-Methoxyzimtsäure (**94**), 2.001 g (16.8 mmol) 1H-Benzotriazol (**51**) in 25 mL abs. DCM und 0.49 mL (6.7 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Die Lösung wird mit 20 mL Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird mit 2x15 mL abs. DCM gewaschen, und die vereinigten org. Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (DCM, Säule B). Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt einen farblosen Feststoff.

**Auswaage:** 1.003 g (3.6 mmol). **Ausbeute:** 64%. **Smp.:** 150 °C.

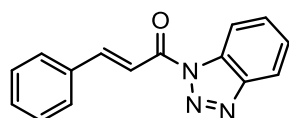
**$^1\text{H}$ -NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 8.42 (ddd,  $^{3,4,5}J_{H,H}$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, CH6<sub>Bt</sub>); 8.16 – 8.10 (m, 2 H, CH3<sub>Bt</sub> u. CH<sub>vin.</sub>C<sub>quat. arom.</sub>); 7.98 (d,  $^3J_{H,H}$  = 16.2 Hz, 1 H, CH<sub>vin.</sub>C=O); 7.73

– 7.70 (m, 2 H, CH<sub>arom.-o</sub>); 7.67 (ddd,  $^3J_{H,H} = 8.3, 7.3, 1.0$  Hz, 1 H, CH<sub>4Bt</sub>); 7.52 (ddd,  $^3J_{H,H} = 8.3, 7.3, 1.0$  Hz, 1 H, CH<sub>5Bt</sub>); 7.00 – 6.96 (m, 2 H, CH<sub>arom.-m</sub>); 3.88 (s, 3 H, Me) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta = 164.1$  (o, C=O); 162.4 (o, C<sub>quat. arom. O-Me</sub>); 148.6 (+, C<sub>vin. C<sub>quat. arom.</sub></sub>); 146.3 (o, C<sub>2Bt</sub>); 131.5 (o, C<sub>1Bt</sub>); 130.9 (+, C<sub>5Bt</sub>); 130.1 (+, 2 C, C<sub>arom.-o</sub> o. C<sub>arom.-m</sub>); 127.0 (o, C<sub>vin. C<sub>quat. arom.</sub></sub>); 126.1 (+, C<sub>4Bt</sub>); 120.1 (+, C<sub>3Bt</sub>); 114.8 (+, C<sub>6Bt</sub>); 114.5 (+, 2 C, CH<sub>arom.-m</sub> o. CH<sub>arom.-o</sub>); 113.3 (+, C<sub>vin. C=O</sub>); 55.5 (+, Me) ppm.

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[156]</sup>

### 9.3.4 (2E)-1-(1H-Benzotriazol-1-yl)-3-phenylprop-2-en-1-on (108)



C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O  
M = 249.27 g/mol

Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 1.000 g (6.8 mmol) Zimtsäure (**95**), 2.412 g (20.2 mmol) 1H-Benzotriazol (**51**) in 25 mL abs. DCM und 0.59 mL (8.1 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Die Lösung wird mit 20 mL Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird mit 2x15 mL abs. DCM gewaschen, und die vereinigten org. Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (DCM, Säule B). Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt einen farblosen mikrokristallinen Feststoff.

**Auswaage:** 1.585 g (6.4 mmol).      **Ausbeute:** 94%.      **Smp.:** 146 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta = 8.42$  (ddd,  $^3J_{H,H} = 8.3, 1.0, 1.0$  Hz, 1 H, CH<sub>6Bt</sub>); 8.17 – 8.14 (m, 3 H, CH<sub>3Bt</sub>, CH<sub>vin. C<sub>quat. arom.</sub></sub> u. CH<sub>vin. C=O</sub>); 7.77 – 7.75 (m, 2 H, CH<sub>arom.-o</sub>); 7.67 (ddd,  $^3J_{H,H} = 8.3, 7.3, 1.0$  Hz, 1 H, CH<sub>4Bt</sub>); 7.58 (ddd,  $^3J_{H,H} = 8.3, 7.3, 1.0$  Hz, 1 H, CH<sub>5Bt</sub>); 7.49 – 7.46 (m, 3 H, CH<sub>arom.-p</sub> u. CH<sub>arom.-m</sub>) ppm.

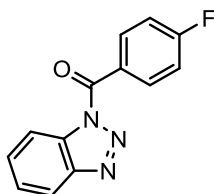
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta = 163.9$  (o, C=O); 148.8 (+, C<sub>vin. C<sub>quat. arom.</sub></sub>); 146.1 (o, C<sub>2Bt</sub>); 134.1 (o, 2 C, C<sub>quat. arom.</sub> u. C<sub>1Bt</sub>); 131.5 (+, C<sub>arom.-p</sub>); 130.3 (+, C<sub>5Bt</sub>); 129.1 (+, 2 C,



$C_{\text{arom.}-m}$ ); 129.0 (+, 2 C,  $C_{\text{arom.}-o}$ ); 126.2 (+,  $C_{4\text{Bt}}$ ); 120.2 (+,  $C_{3\text{Bt}}$ ); 116.0 (+,  $C_{\text{vin.}}C=O$ ); 114.8 (+,  $C_{6\text{Bt}}$ ) ppm.

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[157][158]</sup>

### 9.3.5 1H-Benzotriazol-1-yl(4-fluorphenyl)methanon (106)



$C_{19}H_{21}N_3O$   
 $M = 241.23 \text{ g/mol}$

#### Variante 1:

Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 5.000 g (35.7 mmol) 4-Fluorbenzoesäure (**93**), 12.759 g (107.0 mmol) 1H-Benzotriazol (**51**) in 60 mL abs. DCM und 2.85 mL (39.3 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt einen farblosen mikrokristallinen Feststoff.

**Auswaage:** 7.326 g (30.4 mmol).    **Ausbeute:** 85%.    **Smp.:** 112 °C.

#### Variante 2:

Unter Stickstoffatmosphäre werden 0.500 g (3.6 mmol) 4-Fluorbenzoesäure (**93**) in 8 mL abs. DCM suspendiert und bei 0 °C zu einer zweiten Lösung aus 0.425 g (3.6 mmol) 1H-Benzotriazol (**51**) und 0.884 g (4.3 mmol) DCC in 15 mL abs. DCM gegeben. Die Lösung wird 2 h bei 0 °C gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit DCM gewaschen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der erhaltene Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (PE:EE 15:1, Säule A).<sup>[114]</sup>

**Auswaage:** 0.469 g (1.9 mmol).    **Ausbeute:** 54%.    **Smp.:** 113 °C.

#### Variante 3:

In einen Kolben werden 0.500 g (3.6 mmol) 4-Fluorbenzoesäure (**93**), 0.704 g (3.6 mmol) 1-(Methylsulfonyl)-1H-benzotriazol (**121**) und 0.69 mL (5.0 mmol) Triethylamin in 20 mL THF gelöst und 5 h unter Rückfluss gerührt. Die Lösung wird bei Rt über Nacht stehen

gelassen und der Feststoff abfiltriert. Das THF wird entfernt und der Rückstand in 30 mL DCM aufgenommen. Die organische Phase wird mit 20 mL Wasser, 3x20 mL 10%iger HCl und mit 30 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Die org. Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt das Produkt.<sup>[113]</sup>

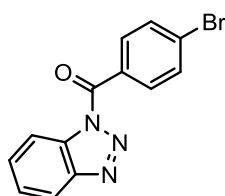
**Auswaage:** 0.606 g (2.5 mmol).    **Ausbeute:** 70%.    **Smp.:** 113 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 8.39 (ddd, <sup>3,4,5</sup> $J_{H,H}$  = 8.2, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>6Bt</sub>); 8.35 - 8.30 (m, 2 H, CH<sub>arom.-o</sub>); 8.18 (ddd, <sup>3,4,5</sup> $J_{H,H}$  = 8.2, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>3Bt</sub>); 7.72 (ddd, <sup>3,4</sup> $J_{H,H}$  = 8.2, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>5Bt</sub>); 7.57 (ddd, <sup>3,4</sup> $J_{H,H}$  = 8.2, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>4Bt</sub>); 7.30 - 7.24 (m, 2 H, C<sub>arom.-m</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 166.1 (o, d, <sup>1</sup> $J_{C,F}$  = 257.1 Hz, C-F); 165.4 (o, C=O); 145.7 (o, C<sub>2Bt</sub>); 134.6 (+, d, <sup>3</sup> $J_{C,F}$  = 9.5 Hz, 2 C, C<sub>arom.-o</sub>); 132.3 (o, C<sub>1Bt</sub>); 130.5 (+, C<sub>5Bt</sub>); 127.6 (o, d, <sup>4</sup> $J_{C,F}$  = 3.0 Hz, C<sub>quat. arom.</sub> C=O); 126.4 (+, C<sub>4Bt</sub>); 120.2 (+, C<sub>3Bt</sub>); 115.8 (+, d, <sup>2</sup> $J_{C,F}$  = 22.1 Hz, 2 C, C<sub>arom.-m</sub>); 114.8 (+, C<sub>6Bt</sub>) ppm.

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[83,86]</sup>

### 9.3.6 1H-Benzotriazol-1-yl(4-bromophenyl)methanon (138)



C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>BrN<sub>3</sub>O  
M = 302.13 g/mol

Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 3.000 g (14.9 mmol) 4-Brombenzoesäure, 5.510 g (46.3 mmol) 1H-Benzotriazol (**51**) in 50 mL abs. DCM und 1.19 mL (16.4 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt einen farblosen mikrokristallinen Feststoff.

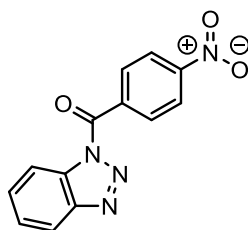
**Auswaage:** 3.885 g (12.9 mmol).    **Ausbeute:** 86%.    **Smp.:** 143 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 8.38 (ddd, <sup>3,4,5</sup> $J_{H,H}$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>6Bt</sub>); 8.17 (ddd, <sup>3,4,5</sup> $J_{H,H}$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>3Bt</sub>); 8.13 - 8.11 (m, 2 H, CH<sub>arom.-o</sub>); 7.74 - 7.70 (m, 3 H, CH<sub>5Bt</sub> u. CH<sub>arom.-m</sub>); 7.58 (ddd, <sup>3,4</sup> $J_{H,H}$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>4Bt</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 165.7 (o, C=O); 145.7 (o, C<sub>2Bt</sub>); 133.2 (+, 2 C, C<sub>arom.-o</sub>); 132.2 (o, C<sub>1Bt</sub>); 131.8 (+, 2 C, C<sub>arom.-m</sub>); 130.6 (+, C<sub>5Bt</sub>); 130.2 (o, C-Br); 129.1 (o, C<sub>quat. arom.</sub>C=O); 126.5 (+, C<sub>4Bt</sub>); 120.3 (+, C<sub>3Bt</sub>); 114.7 (+, C<sub>6Bt</sub>) ppm.

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[159]</sup>

### 9.3.7 1H-Benzotriazol-1-yl(4-nitrophenyl)methanon (137)



$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3$   
 $M = 268.23 \text{ g/mol}$

Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 2.000 g (12.0 mmol) 4-Nitrobenzoesäure, 4.420 g (37.1 mmol) 1H-Benzotriazol (**51**) in 40 mL abs. DCM und 0.97 mL (13.2 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgt abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift: Die Lösung wird mit 40 mL Wasser versetzt, die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird noch mit 2x30 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit 5x30 mL Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (DCM, Säule B). Es wird ein farbloses Produkt erhalten.

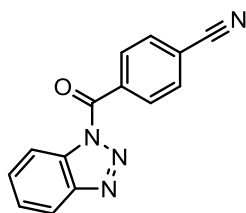
**Auswaage:** 3.090 g (11.5 mmol). **Ausbeute:** 96%. **Smp.:** 198 °C.

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 8.44 – 8.37 (m, 5 H, CH<sub>6Bt</sub>; CH<sub>arom.-o</sub> u. CH<sub>arom.-m</sub>); 8.20 (ddd,  $^{3,4,5}J_{H,H}$  = 8.2, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>3Bt</sub>); 7.77 (ddd,  $^{3,4}J_{H,H}$  = 8.2, 7.3, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>5Bt</sub>); 7.61 (ddd,  $^{3,4}J_{H,H}$  = 8.2, 7.3, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>4Bt</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 165.0 (o, C=O); 150.4 (o, C-NO<sub>2</sub>); 145.8 (o, C<sub>2Bt</sub>); 136.9 (o, C<sub>quat. arom.</sub>C=O); 132.6 (+, 2 C, C<sub>arom.-o</sub>); 131.9 (o, C<sub>1Bt</sub>); 131.0 (+, C<sub>5Bt</sub>); 126.9 (+, C<sub>4Bt</sub>); 123.5 (+, 2 C, C<sub>arom.-m</sub>); 120.5 (+, C<sub>3Bt</sub>); 114.7 (+, C<sub>6Bt</sub>) ppm.

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[160]</sup>

### 9.3.8 4-(1*H*-Benzotriazol-1-carbonyl)benzonitril (139)



$C_{14}H_8N_4O$   
 $M = 248.25 \text{ g/mol}$

Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 2.000 g (13.6 mmol) 4-Cyanobenzoesäure, 5.000 g (42.0 mmol) 1*H*-Benzotriazol (**51**) in 40 mL abs. DCM und 1.09 mL (15.0 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolgt abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift: Wie bei Verbindung **137**.

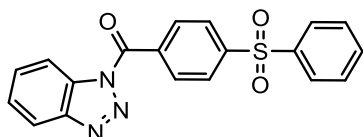
**Auswaage:** 3.210 g (12.9 mmol). **Ausbeute:** 95%. **Smp.:** 182 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):  $\delta = 8.38$  (ddd,  $^{3,4,5}J_{H,H} = 8.3, 0.9, 0.9 \text{ Hz}$ , 1 H, CH3<sub>Bt</sub>); 8.32 – 8.30 (m, 2 H, CH<sub>arom.-o</sub>); 8.18 (ddd,  $^{3,4,5}J_{H,H} = 8.3, 0.9, 0.9 \text{ Hz}$ , 1 H, CH6<sub>Bt</sub>); 7.88 – 7.86 (m, 2 H, CH<sub>arom.-m</sub>); 7.74 (ddd,  $^{3,4}J_{H,H} = 8.3, 7.2, 0.9 \text{ Hz}$ , 1 H, CH4<sub>Bt</sub>); 7.59 (ddd,  $^{3,4}J_{H,H} = 8.3, 7.2, 0.9 \text{ Hz}$ , 1 H, CH5<sub>Bt</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz):  $\delta = 165.1$  (o, C=O); 145.8 (o, C2<sub>Bt</sub>); 135.2 (o, C<sub>quat. arom.</sub>C=O); 132.1 (+, 2 C, C<sub>arom.-m</sub>); 132.0 (+, 2 C, C<sub>arom.-o</sub>); 131.9 (o, C1<sub>Bt</sub>); 130.9 (+, C5<sub>Bt</sub>); 126.8 (+, C4<sub>Bt</sub>); 120.4 (+, C3<sub>Bt</sub>); 117.6 (o, C-N); 116.8 (o, C<sub>quat. arom.</sub>CN); 114.7 (+, C6<sub>Bt</sub>) ppm.

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[87,161]</sup>

### 9.3.9 4-(Phenylsulfonyl)phenyl(1*H*-benzotriazol-1-yl)methanon (104)



$C_{19}H_{13}N_3O_3S$   
 $M = 363.39 \text{ g/mol}$

Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.150 g (0.6 mmol) 4-(Phenylsulfonyl)benzoesäure (**92**), 0.204 g (1.7 mmol) 1*H*-Benzotriazol (**51**) in 7 mL abs. DCM und 0.05 mL (0.6 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt einen farblosen mikrokristallinen Feststoff.

**Auswaage:** 0.187 g (0.5 mmol). **Ausbeute:** 89%. **Smp.:** 162 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):  $\delta$  = 8.38 (ddd, <sup>3,4,5</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>6</sub><sub>Bt</sub>); 8.32 – 8.30 (m, 2 H, CH<sub>arom.-m</sub>); 8.18 (ddd, <sup>3,4,5</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>3</sub><sub>Bt</sub>); 8.15 – 8.13 (m, 2 H, CH<sub>arom.-o</sub>); 8.02 – 8.00 (m, 2H, CH<sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-o</sub>); 7.74 (ddd, <sup>3,4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>5</sub><sub>Bt</sub>); 7.63 – 7.61 (m, 1 H, CH<sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-p</sub>); (m, 3 H, CH<sub>4</sub><sub>Bt</sub> u. C<sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-m</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz):  $\delta$  = 165.3 (o, C=O); 145.9 (o, C<sub>quat. arom.S</sub>); 145.8 (o, C<sub>2</sub><sub>Bt</sub>); 140.6 (o, C<sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S</sub>); 135.6 (o, C<sub>quat. arom.C=O</sub>); 133.8 (+, C<sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-p</sub>); 132.3 (+, 2 C, C<sub>arom.-m</sub>); 132.0 (o, C<sub>1</sub><sub>Bt</sub>); 130.9 (+, C<sub>6</sub><sub>Bt</sub>); 129.5 (+, 2 C, C<sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-m</sub>); 128.0 (+, 2 C, C<sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-o</sub>); 127.6 (+, 2 C, C<sub>arom.-o</sub>); 126.8 (+, C<sub>5</sub><sub>Bt</sub>); 120.4 (+, C<sub>4</sub><sub>Bt</sub>); 114.7 (+, C<sub>3</sub><sub>Bt</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3109; 3071; 3043; 2962; 2925; 1777; 1742; 1706 (C=O); 1594; 1484; 1446; 1398; 1363; 1321; 1308; 1288; 1242; 1223; 1184; 1154; 1129; 1099; 1061; 1002; 938; 886; 850; 802; 782; 770; 751; 738; 712; 681; 647; 605; 582; 562; 532; 468; 423 cm<sup>-1</sup>.

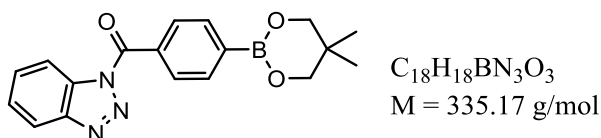
**EI-MS** (70 eV); *m/z* (%): 363 (12) [M<sup>+</sup>]; 335 (30) [M – N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 245 (55) [M – Bt]<sup>+</sup>; 210 (55) [M – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 194 (8); 182 (25); 125 (100) [M – C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 119 (30) [Bt + H]<sup>+</sup>.

**ESI-MS:** ber. [M<sup>+</sup>]: 363.1

gef.: 368.4 [M + 5H]<sup>+</sup>; 384.4 [M – 2H + Na]<sup>+</sup>; 412.4 [M + 3H + Na]<sup>+</sup>; 539.1 [2M – 2Bt + 3H + 2Na]<sup>+</sup>; 559.2 [2M – 2Bt + 3Na]<sup>+</sup>.

**HR-ESI-MS:** ber. [M + Na]<sup>+</sup>: 386.0594 gef. [M + Na]<sup>+</sup>: 386.0589 ( $\Delta$  = -0.0005 ppm).

### 9.3.10 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-(5',5'-dimethyl-1',3',2'-dioxaborinan-2-yl)phenyl)-methanon (134)



Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 3.300 g (14.1 mmol) 4-(5,5-Dimethyl-1,3,2-dioxaborinan-2-yl)benzoesäure, 5.170 g (43.4 mmol) 1*H*-Benzotriazol (**51**) in 60 mL abs. DCM und 1.12 mL (15.4 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Abweichend von der allgemeinen Vorschrift wird wie folgt aufgearbeitet. Der

Niederschlag wird abgesaugt und mit 15 mL DCM gewaschen. Das Filtrat wird mit 10%iger NaOH neutralisiert und die wässrige Phase mit 2x30 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (PE:EE 5:1, Säule B). Es wird ein farbloser Feststoff isoliert.

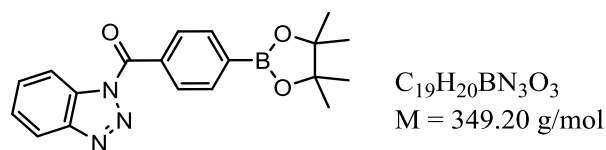
**Auswaage:** 3.490 g (10.4 mmol). **Ausbeute:** 74%. **Smp.:** 159 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 8.40 (ddd, <sup>3,4,5</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.3, 0.8, 0.8 Hz, 1 H, CH<sub>6Bt</sub>); 8.18 (ddd, <sup>3,4,5</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.3, 0.8, 0.8 Hz, 1 H, CH<sub>3Bt</sub>); 8.17 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2 H, CH<sub>arom.-m</sub>); 8.00 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 2 H, CH<sub>arom.-o</sub>); 7.74 (ddd, <sup>3,4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.3, 7.1, 0.8 Hz, 1 H, CH<sub>4Bt</sub>); 7.58 (ddd, <sup>3,4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.3, 7.1, 0.8 Hz, 1 H, CH<sub>5Bt</sub>); 3.81 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>); 1.05 (s, 6 H, Me) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 167.1 (o, C=O); 145.8 (o, C<sub>2Bt</sub>); 138.5 (o, C-B); 133.7 (+, 2 C, C<sub>arom.-o</sub>); 133.0 (o, C<sub>quat. arom.</sub> C=O); 132.3 (o, C<sub>1Bt</sub>); 130.5 (+, 2 C, C<sub>arom.-m</sub>); 130.3 (+, C<sub>6Bt</sub>); 126.3 (+, C<sub>5Bt</sub>); 120.2 (+, C<sub>4Bt</sub>); 114.8 (+, C<sub>3Bt</sub>); 72.4 (-, 2 C, CH<sub>2</sub>); 31.9 (o, C<sub>quat.</sub> Me<sub>2</sub>); 21.9 (+, 2 C, Me) ppm.

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[82]</sup>

### 9.3.11 (1*H*-Benzotriazol-1-yl)(4-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)-phenyl)methanon (**101**)



Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.500 g (2.0 mmol) 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzoesäure (**72**), 0.721 g (6.0 mmol) 1*H*-Benzotriazol (**51**) in 15 mL abs. DCM und 0.16 mL (2.2 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Die Suspension wird mit 25 mL Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird mit 2x15 mL abs. DCM gewaschen, und die vereinigten org. Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (DCM, Säule A). Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt die aktivierte Säure als farblosen mikrokristallinen Feststoff.

**Auswaage:** 0.489 g (1.4 mmol).      **Ausbeute:** 70%.      **Smp.:** 142 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):  $\delta$  = 8.39 (m, 1 H, CH<sub>6Bt</sub>); 8.18 – 8.16 (m, 3 H, CH<sub>3Bt</sub> u. CH<sub>arom.-m</sub>); 8.01 – 8.00 (m, 2 H, CH<sub>arom.-o</sub>); 7.71 (ddd,  $^3,^4J_{H,H}$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>5Bt</sub>); 7.55 (ddd,  $^3,^4J_{H,H}$  = 8.3, 7.2, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>4Bt</sub>); 1.38 (s, 12 H, Me) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz):  $\delta$  = 166.9 (o, C=O); 145.8 (o, C1<sub>Bt</sub>); 134.8 (o, C-B); 134.6 (+, 2 C, C<sub>arom.-o</sub>); 133.6 (o, C<sub>quat. arom.</sub>C=O); 132.3 (o, C2<sub>Bt</sub>); 130.6 (+, 2 C, C<sub>arom.-m</sub>); 130.4 (+, C6<sub>Bt</sub>); 126.3 (+, C5<sub>Bt</sub>); 120.2 (+, C4<sub>Bt</sub>); 114.8 (+, C3<sub>Bt</sub>); 84.3 (o, 2 C, C<sub>quat.</sub>Me<sub>2</sub>); 24.9 (+, 4 C, Me) ppm. Aufgrund der extremen Linienverbreiterung, verursacht durch die Quadrupolrelaxation, ist das quartäre Kohlenstoffatom, welches am Bor gebunden ist (C-B), in einem eindimensionalen NMR-Spektrum kaum detektierbar. Die chemische Verschiebung wird aus dem 2D <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMBC-Spektrum erhalten.

**<sup>11</sup>B-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 193 MHz):  $\delta$  = 30.8 ppm.

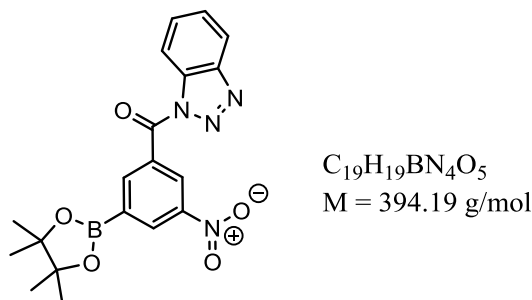
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2977; 2930; 1709 (C=O); 1606; 1595; 1556; 1507; 1485; 1467; 1453; 1398; 1373; 1353; 1325; 1310; 1290; 1270; 1242; 1225; 1213; 1182; 1167; 1151; 1142; 1136; 1108; 1086; 1052; 1017; 1005; 963; 954; 935; 886; 868; 852; 817; 780; 773; 763; 756; 715; 697; 667; 659; 651; 641; 632; 578; 569; 538; 522; 461; 429; 421; 404 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** (20 eV);  $m/z$  (%): 349 (35) [M<sup>+</sup>]; 321 (90) [M – N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 306 (23) [M – N<sub>2</sub>O + H]<sup>+</sup>; 235 (30) [M – C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 231 (100) [M – Bt]<sup>+</sup>; 118 (10) [M – C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>; 92 (10).

**ESI-MS:**      ber. [M<sup>+</sup>]: 349.1      gef.: 372.0 [M + Na]<sup>+</sup>.

**HR-ESI-MS:**   ber. [M + H]<sup>+</sup>: 350.1676      gef. [M + H]<sup>+</sup>: 350.1675 ( $\Delta$  = - 0.0001 ppm).

### 9.3.12 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3-nitro-5-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)phenyl)methanon (103)



Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 2.130 g (7.3 mmol) 3-Nitro-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzoesäure (**88**), 2.598 g (21.8 mmol) 1*H*-Benzotriazol (**51**) in 60 mL abs. DCM und 0.64 mL (8.8 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Die Lösung wird mit 40 mL Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird mit 2x30 mL abs. DCM gewaschen, und die vereinigten org. Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (DCM, Säule B). Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt die aktivierte Säure als farblosen Feststoff.

**Auswaage:** 2.400 g (6.1 mmol).      **Ausbeute:** 84%.      **Smp.:** > 152 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):  $\delta$  = 9.12 - 9.12 (m, 1 H, C=O-CH<sub>arom.</sub>CNO<sub>2</sub>); 8.94 - 8.94 (m, 1 H, CH<sub>arom.-p</sub>); 8.90 - 8.89 (m, 1 H, C=O-CH<sub>arom.</sub>C-B); 8.43 (ddd, <sup>3,4</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2, 0.9, 0.9 Hz, 1 H, CH<sub>6Bt</sub>); 8.23 (ddd, <sup>3,4</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2, 0.9, 0.9 Hz, 1 H, CH<sub>3Bt</sub>); 7.79 (ddd, <sup>3,4</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2, 7.1, 0.9 Hz, 1 H, CH<sub>5Bt</sub>); 7.63 (ddd, <sup>3,4</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2, 7.1, 0.9 Hz, 1 H, CH<sub>4Bt</sub>); 1.34 (s, 12 H, Me) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz):  $\delta$  = 164.8 (o, C=O); 147.7 (o, C-NO<sub>2</sub>); 145.8 (o, C1<sub>Bt</sub>); 142.8 (+, C=O-C<sub>arom.</sub>CB); 133.5 (+, C<sub>arom.-p</sub>); 132.7 (o, C<sub>quat. arom.</sub>C=O); 132.0 (o, C2<sub>Bt</sub>); 130.9 (+, C6<sub>Bt</sub>); 128.6 (+, C=O-C<sub>arom.</sub>CNO<sub>2</sub>); 126.8 (+, C5<sub>Bt</sub>); 120.4 (+, C4<sub>Bt</sub>); 114.7 (+, C3<sub>Bt</sub>); 85.1 (o, 2 C, C<sub>quat.</sub>Me<sub>2</sub>); 24.9 (+, 4 C, Me) ppm. Aufgrund der extremen Linienverbreiterung, verursacht durch die Quadrupolrelaxation, ist das quartäre Kohlenstoffatom, welches am Bor gebunden ist (C-B), in einem eindimensionalen Spektrum nicht detektierbar.

**<sup>11</sup>B-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 193 MHz):  $\delta$  = 30.3 ppm.

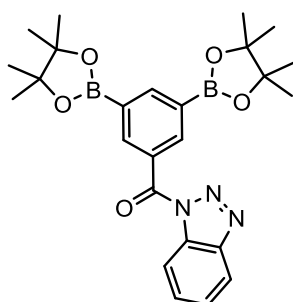


**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3077; 2980 (CH<sub>3</sub>); 2929 (CH<sub>3</sub>); 1713 (C=O); 1616; 1597; 1578; 1539; 1488; 1460; 1451; 1427; 1416; 1385; 1373; 1347; 1332; 1322; 1293; 1287; 1272; 1240; 1226; 1168; 1139; 1095; 1043; 1004; 974; 964; 947; 930; 916; 899; 879; 846; 824; 781; 770; 761; 750; 733; 702; 690; 665; 656; 650; 638; 597; 575; 567; 548; 533; 517; 481; 459; 430 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** (70 eV);  $m/z$  (%): 394 (12) [M<sup>+</sup>]; 365 (35) [M – N<sub>2</sub>H]<sup>+</sup>; 350 (18) [M – NO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 276 (100) [M – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 266 (18) [M – C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>BO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 176 (18).

**APCI-HR-MS** (clz): ber. [M + H]<sup>+</sup>: 395.1527      gef. [M + H]<sup>+</sup>: 395.1529 ( $\Delta$  = 0.0002).

### 9.3.13 1*H*-Benzotriazol-1-yl-(3,5-bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)phenyl)methanon (102)



C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>B<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>  
M = 475.16 g/mol

Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 1.000 g (2.7 mmol) 3,5-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzoesäure (**77**), 0.956 g (8.0 mmol) 1*H*-Benzotriazol (**51**) in 30 mL abs. DCM und 0.23 mL (3.1 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt einen farblosen mikrokristallinen Feststoff.

**Auswaage:** 0.949 g (2.0 mmol).      **Ausbeute:** 75%.      **Smp.:** 205 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):  $\delta$  = 8.62 (d, <sup>4</sup> $J_{H,H}$  = 1.1 Hz, 2 H, CH<sub>arom.-o</sub>); 8.55 (dd, <sup>4</sup> $J_{H,H}$  = 1.1 Hz, 1 H, CH<sub>arom.-p</sub>); 8.38 (ddd, <sup>3,4,5</sup> $J_{H,H}$  = 8.2, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>6Bt</sub>); 8.17 (ddd, <sup>3,4,5</sup> $J_{H,H}$  = 8.2, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>3Bt</sub>); 7.70 (ddd, <sup>3,4</sup> $J_{H,H}$  = 8.2, 7.0, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>5Bt</sub>); 7.63 (ddd, <sup>3,4</sup> $J_{H,H}$  = 8.2, 7.0, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>4Bt</sub>); 1.34 (s, 24 H, Me) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz):  $\delta$  = 167.2 (o, C=O); 146.0 (+, C<sub>arom.-p</sub>); 145.8 (o, C1<sub>Bt</sub>); 140.2 (+, 2 C, C<sub>arom.-o</sub>); 132.2 (o, C2<sub>Bt</sub>); 130.6 (o, C<sub>quat. arom.</sub> C=O); 130.2 (+, C4<sub>Bt</sub>); 128.8

(bs, o, 2 C, C-B); 126.2 (+, C5<sub>Bt</sub>); 120.1 (+, C3<sub>Bt</sub>); 114.6 (+, C6<sub>Bt</sub>); 84.2 (o, 4 C, C<sub>quat</sub>.Me<sub>2</sub>); 24.8 (+, 8 C, Me) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 193 MHz):  $\delta$  = 30.8 ppm.

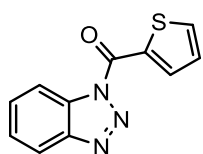
**<sup>15</sup>N-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 61 MHz):  $\delta$  = 2.1; -23.8; -126.8 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2976 (CH<sub>3</sub>); 2930 (CH<sub>3</sub>); 1714 (C=O); 1598; 1591; 1487; 1470; 1451; 1405; 1392; 1381; 1372; 1359; 1333; 1317; 1290; 1270; 1242; 1223; 1167; 1141; 1113; 1049; 1003; 977; 967; 955; 917; 909; 889; 847; 809; 781; 772; 755; 727; 717; 710; 689; 661; 653; 639; 577; 518; 476; 428; 412; 407 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** (20 eV);  $m/z$  (%): 475 (8) [M<sup>+</sup>]; 447 (20) [M – N<sub>2</sub> + H]<sup>+</sup>; 357 (100) [M – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.

**APCI-HR-MS** (clz): ber. [M + H]<sup>+</sup>: 476.2528      gef. [M + H]<sup>+</sup>: 476.2534 ( $\Delta$  = 0.0006).

### 9.3.14 1H-Benzotriazol-1-yl(thienyl-2-yl)methanon (110)



C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>OS  
M = 229.26 g/mol

Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 1.000 g (7.8 mmol) Thiophen-2-carbonsäure (**97**), 2.789 g (23.4 mmol) 1H-Benzotriazol (**51**) in 30 mL abs. DCM und 0.68 mL (9.4 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt einen farblosen Feststoff.

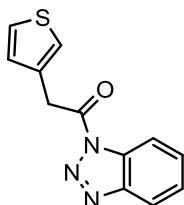
**Auswaage:** 1.475 g (6.4 mmol).      **Ausbeute:** 83%.      **Smp.:** 166 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 8.59 – 8.58 (m, 1 H, CH<sub>thienyl</sub>C<sub>quat. thienyl</sub>); 8.41 (ddd, <sup>3,4,5</sup> $J_{H,H}$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>6Bt</sub>); 8.17 (ddd, <sup>3,4,5</sup> $J_{H,H}$  = 8.3, 1.0, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>3Bt</sub>); 7.89 – 7.88 (m, 1 H, CH<sub>thienyl</sub>S); 7.69 (ddd, <sup>3,4</sup> $J_{H,H}$  = 8.3, 7.3, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>5Bt</sub>); 7.54 (ddd, <sup>3,4</sup> $J_{H,H}$  = 8.3, 7.3, 1.0 Hz, 1 H, CH<sub>4Bt</sub>); 7.29 – 7.27 (m, 1 H, CH-CH<sub>thienyl</sub>CH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 159.3 (o, C=O); 145.8 (o, C2<sub>Bt</sub>); 138.5 (+, C<sub>thienyl</sub>C<sub>quat. thienyl</sub>); 137.2 (+, C<sub>thienyl</sub>S); 133.4 (o, C<sub>quat. thienyl</sub>); 132.2 (o, C1<sub>Bt</sub>); 130.5 (+, C4<sub>Bt</sub>); 128.1 (+, C-C<sub>thienyl</sub>C); 126.4 (+, C5<sub>Bt</sub>); 120.3 (+, C3<sub>Bt</sub>); 114.8 (+, C6<sub>Bt</sub>) ppm.

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[113,157]</sup>

### 9.3.15 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-2-(thienyl-3-yl)ethan-1-on (111)



C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>OS  
M = 243.28 g/mol

Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.500 g (3.5 mmol) 3-Thiophenessigsäure (**98**), 1.257 g (10.6 mmol) 1*H*-Benzotriazol (**51**) in 30 mL abs. DCM und 0.28 mL (3.9 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt einen gelben Feststoff.

**Auswaage:** 0.821 g (3.4 mmol). **Ausbeute:** 96%. **Smp.:** 88 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz):  $\delta$  = 8.23 (ddd, <sup>3,4,5</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.3, 0.9, 0.9 Hz, 1 H, CH<sub>6Bt</sub>); 8.08 (ddd, <sup>3,4,5</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.3, 0.9, 0.9 Hz, 1 H, CH<sub>3Bt</sub>); 7.59 (ddd, <sup>3,4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.3, 7.2, 0.9 Hz, 1 H, CH<sub>5Bt</sub>); 7.46 (ddd, <sup>3,4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.3, 7.2, 0.9 Hz, 1 H, CH<sub>4Bt</sub>); 7.34 – 7.33 (m, 1 H, S-CH<sub>thienyl</sub>C<sub>quat. thienyl</sub>); 7.31 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 4.9, 3.0 Hz, 1 H, S-CH<sub>thienyl</sub>CH<sub>thienyl</sub>); 7.18 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 4.9, 1.2 Hz, 1 H, CH<sub>thienyl</sub>-CH<sub>thienyl</sub>C<sub>quat. thienyl</sub>); 4.74 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 150 MHz):  $\delta$  = 169.4 (o, C=O); 146.1 (o, C1<sub>Bt</sub>); 131.7 (o, C<sub>quat. thienyl</sub>); 131.0 (o, C2<sub>Bt</sub>); 130.3 (+, C6<sub>Bt</sub>); 128.5 (+, C<sub>thienyl</sub>-C<sub>thienyl</sub>C<sub>quat. thienyl</sub>); 126.1 (+, C5<sub>Bt</sub>); 125.9 (+, S-C<sub>thienyl</sub>C<sub>thienyl</sub>); 124.0 (+, S-C<sub>thienyl</sub>C<sub>quat. thienyl</sub>); 120.0 (+, C4<sub>Bt</sub>); 114.2 (+, C3<sub>Bt</sub>); 36.5 (-, CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>15</sup>N-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 61 MHz):  $\delta$  = 3.0; -17.3; -121.7 ppm.

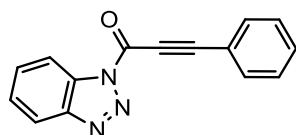
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3117; 3064; 2954 (CH<sub>2</sub>); 1729 (C=O); 1604; 1596; 1533; 1483; 1426; 1412; 1389; 1372; 1322; 1308; 1292; 1253; 1233; 1213; 1162; 1142; 1132; 1121; 1085; 1068; 1006; 998; 946; 923; 915; 881; 866; 860; 835; 811; 781; 766; 751; 689; 657; 646; 616; 604; 568; 544; 519; 501; 423; 408 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** (70 eV); *m/z* (%): 243 (5) [M<sup>+</sup>]; 215 (30) [M – N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 187 (20) [M – C<sub>2</sub>S]<sup>+</sup>; 146 (100) [M – C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>S]<sup>+</sup>; 117 (70); 97 (43) [M – C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>.

**ESI-MS:** ber.  $[M^+]$ : 243.0; gef.: 511.1  $[2M + Na + 2H]^+$ ; 118.1  $[M - C_6H_6OSH]^+$ .

**APCI-HR-MS** (clz): ber.  $[M + H]^+$ : 244.0545 gef.  $[M + H]^+$ : 244.0544 ( $\Delta = 0.0001$ ).

### 9.3.16 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-3-phenylprop-2-in-1-on (109)



$C_{15}H_9N_3O$   
 $M = 247.26 \text{ g/mol}$

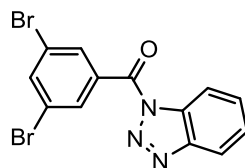
Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.500 g (3.4 mmol) Phenylpropionsäure (**96**), 1.223 g (10.3 mmol) 1*H*-Benzotriazol (**51**) in 25 mL abs. DCM und 0.27 mL (3.7 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt die aktivierte Säure als farblosen Feststoff.

**Auswaage:** 0.740 g (3.0 mmol). **Ausbeute:** 88%. **Smp.:** 125 °C.

**$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 400 MHz):  $\delta$  = 8.39 (ddd,  $^{3,4,5}J_{H,H} = 8.2, 1.0, 1.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $CH_{6Bt}$ ); 8.18 (ddd,  $^{3,4,5}J_{H,H} = 8.2, 1.0, 1.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $CH_{3Bt}$ ); 7.81 – 7.79 (m, 2 H,  $CH_{arom.-o}$ ); 7.69 (ddd,  $^{3,4}J_{H,H} = 8.2, 7.1, 1.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $CH_{5Bt}$ ); 7.57 – 7.52 (m, 2 H,  $CH_{4Bt}$  u.  $CH_{arom.-p}$ ); 7.48 – 7.44 (m, 2 H,  $C_{arom.-m}$ ) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 100 MHz):  $\delta$  = 150.4 (o,  $C=O$ ); 146.3 (o,  $C1_{Bt}$ ); 133.6 (+, 2 C,  $C_{arom.-o}$ ); 131.7 (+,  $C_{arom.-p}$ ); 131.0 (o,  $C2_{Bt}$ ); 130.6 (o,  $C6_{Bt}$ ); 128.7 (+, 2 C,  $C_{arom.-m}$ ); 126.6 (+,  $C5_{Bt}$ ); 120.4 (+,  $C4_{Bt}$ ); 119.0 (o,  $C_{quat. arom.}$ ); 114.3 (+,  $C3_{Bt}$ ); 96.0 (o,  $C_{alkin}C_{quat. arom.}$ ); 81.2 (o,  $C_{alkin}C=O$ ) ppm.

Physikalische und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[157]</sup>

**9.3.17 1*H*-Benzotriazol-1-yl-(3,5-dibromphenyl)-methanon (105)**

$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}$   
 $M = 381.03 \text{ g/mol}$

Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 0.250 g (0.9 mmol) 3,5-Dibrombenzoesäure (**80**), 0.319 g (2.7 mmol) 1*H*-Benzotriazol (**51**) in 15 mL abs. DCM und 0.07 mL (1.0 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt einen gelben Feststoff.

**Auswaage:** 0.220 g (0.6 mmol).      **Ausbeute:** 65%      **Smp.:** 168 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta = 8.35$  (ddd,  $^{3,4,5}J_{\text{H,H}} = 8.3, 0.9, 0.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_{6\text{Bt}}$ ); 8.29 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.-o}}$ ); 8.18 (ddd,  $^{3,4,5}J_{\text{H,H}} = 8.3, 0.9, 0.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_{3\text{Bt}}$ ); 7.96 (dd,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.8 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{CH}_{\text{arom.-p}}$ ); 7.73 (ddd,  $^{3,4}J_{\text{H,H}} = 8.3, 7.2, 0.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_{5\text{Bt}}$ ); 7.58 (ddd,  $^{3,4}J_{\text{H,H}} = 8.3, 7.2, 0.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_{4\text{Bt}}$ ) ppm.

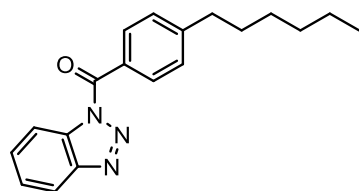
**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta = 163.8$  (o,  $\text{C}=\text{O}$ ); 145.8 (o,  $\text{C}_{2\text{Bt}}$ ); 138.8 (+,  $\text{C}_{\text{arom.-p}}$ ); 134.5 (o,  $\text{C}_{\text{quat. arom. C}=\text{O}}$ ); 133.1 (+, 2 C,  $\text{C}_{\text{arom.-o}}$ ); 132.0 (o,  $\text{C}_{1\text{Bt}}$ ); 130.8 (+,  $\text{C}_{5\text{Bt}}$ ), 126.8 (+,  $\text{C}_{4\text{Bt}}$ ); 123.0 (o, 2C,  $\text{C-Br}$ ); 120.4 (+,  $\text{C}_{3\text{Bt}}$ ); 114.7 (+,  $\text{C}_{6\text{Bt}}$ ) ppm.

**$^{15}\text{N-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 61 MHz):  $\delta = 4.2$ ; -15.7; -123.8 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3110$ ; 3072; 3052; 1708 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1598; 1553; 1485; 1450; 1426; 1414; 1375; 1366; 1323; 1304; 1286; 1241; 1228; 1154; 1131; 1117; 1075; 1042; 1005; 992; 957; 906; 890; 866; 781; 774; 768; 764; 744; 729; 660; 640; 596; 563; 533; 475; 428; 414; 409  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (70 eV);  $m/z$  (%): 381 (22) [ $\text{M}^+$ ]; 353 (30) [ $\text{M} - \text{N}_2 + \text{H}_2]^+$ ; 263 (100) [ $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3]^+$ ; 235 (70) [ $\text{M} - \text{C}_7\text{H}_2\text{N}_3\text{O}]^+$ ; 154 (70); 91 (43).

**APCI-HR-MS** (clz): ber. [ $\text{M} + \text{H}]^+$ : 379.9034      gef. [ $\text{M} + \text{H}]^+$ : 379.9032 ( $\Delta = 0.0002$ ).

**9.3.18 1H-Benzotriazol-1-yl(4-hexylphenyl)methanon (119)**

$C_{19}H_{21}N_3O$   
 $M = 307.40 \text{ g/mol}$

Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 3.000 g/2.92 mL (13.4 mmol) 4-Hexylbenzoylchlorid (**118**) und 2.226 g (28.1 mmol) 1H-Benzotriazol (**51**) in 40 mL abs. DCM durchgeführt. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt das farblose Produkt.

**Auswaage:** 3.990 g (13.0 mmol).    **Ausbeute:** 97%    **Smp.:** 55 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta = 8.36$  (ddd,  $^{3,4,5}J_{H,H} = 8.3, 0.9, 0.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_{6\text{Bt}}$ ); 8.17 – 8.13 (m, 3 H,  $\text{CH}_{\text{arom.}-o}$  u.  $\text{CH}_{3\text{Bt}}$ ); 7.66 (ddd,  $^{3,4}J_{H,H} = 8.3, 7.2, 0.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_{5\text{Bt}}$ ); 7.51 (ddd,  $^{3,4}J_{H,H} = 8.3, 7.2, 0.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH}_{4\text{Bt}}$ ); 7.37 (d,  $^3J_{H,H} = 8.5 \text{ Hz}$ ; 2 H,  $\text{C}_{\text{arom.}-m}$ ); 2.71 (t,  $^3J_{H,H} = 7.5 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_{2, \alpha\text{-alkyl}}$ ); 1.67 (qin.,  $^3J_{H,H} = 7.5 \text{ Hz}$ , 2 H,  $\text{CH}_{2, \beta\text{-alkyl}}$ ); 1.39 – 1.29 (m, 6 H,  $\text{CH}_{2, \gamma-\epsilon\text{-alkyl}}$ ); 0.87 (t,  $^3J_{H,H} = 7.1 \text{ Hz}$ , 3 H, Me) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta = 166.4$  (o,  $\text{C}=\text{O}$ ); 149.6 (o,  $\text{C}_{\text{quat. arom. C}_{\text{alkyl}}}$ ); 145.6 (o,  $\text{C}_{2\text{Bt}}$ ); 132.3 (o,  $\text{C}_{1\text{Bt}}$ ); 131.9 (+, 2 C,  $\text{C}_{\text{arom.}-o}$ ); 130.1 (+,  $\text{C}_{5\text{Bt}}$ ); 128.7 (o,  $\text{C}_{\text{quat. arom. C}=\text{O}}$ ); 128.4 (+, 2 C,  $\text{C}_{\text{arom.}-m}$ ); 126.1 (+,  $\text{C}_{4\text{Bt}}$ ); 120.0 (+,  $\text{C}_{3\text{Bt}}$ ); 114.7 (+,  $\text{C}_{6\text{Bt}}$ ); 36.0 (-,  $\text{C}_{\alpha\text{-alkyl}}$ ); 31.6 (-,  $\text{C}_{\epsilon\text{-alkyl}}$  o.  $\text{C}_{\delta\text{-alkyl}}$ ); 30.9 (-,  $\text{C}_{\beta\text{-alkyl}}$ ); 28.9 (-,  $\text{C}_{\gamma\text{-alkyl}}$ ); 22.5 (-,  $\text{C}_{\epsilon\text{-alkyl}}$  o.  $\text{C}_{\delta\text{-alkyl}}$ ); 14.0 (+, Me) ppm.

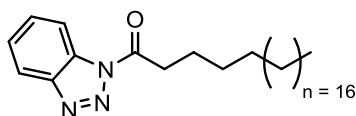
**$^{15}\text{N-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 61 MHz):  $\delta = 5.7$ ; -19.4; -122.5 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2957$  ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ); 2922 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ); 2859 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ); 1925; 1838; 1799; 1713 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1609; 1596; 1569; 1509; 1486; 1468; 1448; 1413; 1384; 1373; 1362; 1321; 1305; 1289; 1283; 1251; 1232; 1180; 1150; 1127; 1109; 1086; 1053; 1041; 1002; 983; 953; 937; 890; 851; 835; 818; 806; 791; 781; 771; 751; 735; 726; 705; 676; 657; 636; 627; 582; 565; 532; 507; 465; 440; 429  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (70 eV);  $m/z$  (%): 307 (10) [ $\text{M}^+$ ]; 279 (20) [ $\text{M} - \text{N}_2$ ] $^+$ ; 208 (50); 189 (100) [ $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$ ] $^+$ ; 118 (5) [ $\text{M} - \text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}$ ] $^+$ ; 91 (25).

**APCI-HR-MS** (clz): ber.  $[M + H]^+$ : 308.1763      gef.  $[M + H]^+$ : 308.1759 ( $\Delta = 0.0004$ ).

### 9.3.19 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)docosan-1-on (115)



$C_{28}H_{47}N_3O$   
 $M = 441.70 \text{ g/mol}$

Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 1.000 g (2.9 mmol) fein gemahlener Behensäure (Docosansäure) (**112**), 1.049 g (8.8 mmol) 1*H*-Benzotriazol (**51**) in 35 mL abs. DCM und 0.25 mL (3.5 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt den farblosen Feststoff.

**Auswaage:** 1.186 g (2.7 mmol).      **Ausbeute:** 93%      **Smp.:** 79 °C.

**$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 600 MHz):  $\delta$  = 8.28 (ddd,  $^{3,4,5}J_{H,H} = 8.2, 1.0, 1.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $CH_{6Bt}$ ); 8.10 (ddd,  $^{3,4,5}J_{H,H} = 8.2, 1.0, 1.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $CH_{3Bt}$ ); 7.63 (ddd,  $^{3,4}J_{H,H} = 8.2, 7.1, 1.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $CH_{5Bt}$ ); 7.48 (ddd,  $^{3,4}J_{H,H} = 8.2, 7.1, 1.0 \text{ Hz}$ , 1 H,  $CH_{4Bt}$ ); 3.41 (t,  $^3J_{H,H} = 7.6 \text{ Hz}$ , 2 H,  $CH_2$ ,  $\alpha$ -alkyl); 1.90 (qin.,  $^3J_{H,H} = 7.6 \text{ Hz}$ , 2 H,  $CH_2$ ,  $\beta$ -alkyl); 1.47 (qin.,  $^3J_{H,H} = 7.6 \text{ Hz}$ , 2 H,  $CH_2$ ,  $\gamma$ -alkyl); 1.37 (qin.,  $^3J_{H,H} = 7.6 \text{ Hz}$ , 2 H,  $CH_2$ ,  $\delta$ -alkyl); 1.31 – 1.24 (m, 32 H,  $CH_2$ ,  $\epsilon$  –  $\tau$ -alkyl); 0.87 (t,  $^3J_{H,H} = 7.1 \text{ Hz}$ , 3 H, Me) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 150 MHz):  $\delta$  = 172.6 (o, C=O); 146.1 (o,  $C_{2Bt}$ ); 131.1 (o,  $C_{1Bt}$ ); 130.2 (+,  $C_{5Bt}$ ), 126.0 (+,  $C_{4Bt}$ ); 120.1 (+,  $C_{3Bt}$ ); 114.4 (+,  $C_{6Bt}$ ); 35.5 (-,  $C_{\alpha\text{-alkyl}}$ ), 31.9 (-,  $CH_2$ , alkyl); 29.7 (-, 8 C,  $CH_2$ , alkyl); 29.6 (-, 3 C;  $CH_2$ ); 29.6 (-,  $CH_2$ , alkyl); 29.4 (-,  $C_{\delta\text{-alkyl}}$ ); 29.3 (-,  $CH_2$ , alkyl); 29.3 (-,  $C_{\gamma\text{-alkyl}}$ ); 29.1 (-,  $CH_2$ , alkyl); 24.4 (-,  $C_{\beta\text{-alkyl}}$ ); 22.7 (-,  $C_{\tau\text{-alkyl}}$ ); 14.1 (+, Me) ppm.

**$^{15}N$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 61 MHz):  $\delta$  = 2.4 (N8); -19.4 (N7); -120.8 (N9) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2955 ( $CH_2$ ); 2915 ( $CH_2$ ); 2871 ( $CH_2$ ); 2849 ( $CH_2$ ); 1743 (C=O); 1607; 1596; 1487; 1472; 1451; 1410; 1387; 1358; 1326; 1309; 1284; 1236; 1204; 1164; 1142; 1125; 1086; 1071; 1037; 1003; 985; 971; 957; 910; 789; 771; 757; 716; 660; 642; 582; 571; 542; 429; 420  $cm^{-1}$ .

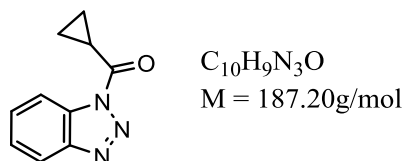
**EI-MS** (70 eV);  $m/z$  (%): 441 (12)  $[M - H]^+$ ; 253 (12)  $[M - C_{10}H_{10}N_3O]^+$ ; 135 (85); 119 (90)  $[M - C_6H_5N_3]^+$ ; 93 (100)  $[M - C_{22}H_{40}N_2O]^+$ .

**APCI-HR-MS**, (HCOOH, clz):

ber.  $[M + H]^+$ : 442.3797

gef.  $[M + H]^+$ : 442.3793 ( $\Delta = 0.0004$ ).

### 9.3.20 1H-Benzotriazol-1-yl(cyclopropyl)methanon (117)



Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 2.000 g (23.0 mmol) Cyclopropylcarbonsäure (**114**), 8.303 g (69.7 mmol) 1H-Benzotriazol (**51**) in 30 mL abs. DCM und 1.84 mL (25.3 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt das farblose Produkt.

**Auswaage:** 3.788 g (20.2 mmol).    **Ausbeute:** 88%    **Smp.:** 98 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  = 8.23 (ddd,  $^{3,4,5}J_{H,H} = 8.3, 0.9, 0.9$  Hz, 1 H,  $\text{CH6}_{\text{Bt}}$ ); 8.09 (ddd,  $^{3,4,5}J_{H,H} = 8.3, 0.9, 0.9$  Hz, 1 H,  $\text{CH3}_{\text{Bt}}$ ); 7.60 (ddd,  $^{3,4}J_{H,H} = 8.3, 7.3, 0.9$  Hz, 1 H,  $\text{CH5}_{\text{Bt}}$ ); 7.46 (ddd,  $^{3,4}J_{H,H} = 8.3, 7.3, 0.9$  Hz, 1 H,  $\text{CH4}_{\text{Bt}}$ ); 3.39 – 3.35 (m, 1 H, CH); 1.44 – 1.41 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ); 1.28 – 1.25 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ) ppm. Mittels 2D-NOESY-NMR konnte gezeigt werden, dass die Protonen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Cyclopropanrings, welche dem Proton am Kohlenstoffatom  $\text{CH-C=O}$  zugewandt sind, sich weiter im Hochfeld befinden, als die, die dem Proton abgewandt sind.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  = 173.2 (o,  $\text{C=O}$ ); 146.1 (o,  $\text{C2}_{\text{Bt}}$ ); 131.0 (o,  $\text{C1}_{\text{Bt}}$ ); 130.1 (+,  $\text{C5}_{\text{Bt}}$ ); 125.9 (+,  $\text{C4}_{\text{Bt}}$ ); 119.9 (+,  $\text{C3}_{\text{Bt}}$ ); 114.4 (+,  $\text{C6}_{\text{Bt}}$ ); 13.5 (+, CH); 11.7 (-, 2 C,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{15}\text{N-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 61 MHz):  $\delta$  = 3.3; -18.9; -118.9 ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3099 ( $\text{CH}_2$ ); 3065 ( $\text{CH}_2$ ); 3004 ( $\text{CH}_2$ ); 1722 ( $\text{C=O}$ ); 1681; 1639; 1608; 1595; 1487; 1472; 1449; 1442; 1422; 1400; 1345; 1323; 1307; 1285; 1236; 1194; 1171; 1141;

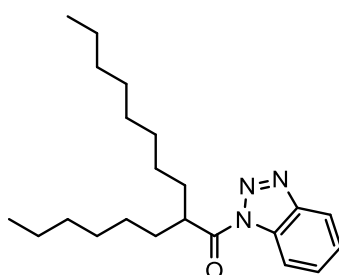


1127; 1103; 1066; 1048; 1004; 961; 894; 860; 803; 779; 771; 753; 732; 724; 657; 640; 571; 561; 500; 429; 418  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (20 eV);  $m/z$  (%): 187 (90)  $[\text{M}^+]$ ; 158 (95)  $[\text{M} - \text{N}_2\text{H}]^+$ ; 133 (100)  $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2]^+$ ; 130 (45)  $[\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2]^+$ ; 113 (35); 92 (50).

**APCI-HR-MS** (clz): ber.  $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 188.0824      gef.  $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 188.0822 ( $\Delta = 0.0002$ ).

### 9.3.21 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-2-hexyldecan-1-on (116)



$\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}$   
 $M = 357.54 \text{ g/mol}$

Die Reaktion wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift mit 15.000 g (58.5 mmol) 2-Hexyldecansäure (**113**), 20.909 g (176.0 mmol) 1*H*-Benzotriazol (**51**) in 125 mL abs. DCM und 5.09 mL (70.2 mmol) Thionylchlorid (**50**) durchgeführt. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt das gelbe flüssige Produkt.

**Auswaage:** 20.680 g (57.8 mmol). **Ausbeute:** 99%

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz):  $\delta$  = 8.34 (ddd,  $^{3,4,5}J_{\text{H,H}} = 8.3, 0.9, 0.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH6}_{\text{Bt}}$ ); 8.12 (ddd,  $^{3,4,5}J_{\text{H,H}} = 8.3, 0.9, 0.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH3}_{\text{Bt}}$ ); 7.64 (ddd,  $^{3,4}J_{\text{H,H}} = 8.3, 7.2, 0.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH5}_{\text{Bt}}$ ); 7.50 (ddd,  $^{3,4}J_{\text{H,H}} = 8.3, 7.2, 0.9 \text{ Hz}$ , 1 H,  $\text{CH4}_{\text{Bt}}$ ); 4.13 – 4.08 (m, 1 H,  $\text{CH}_{\text{alkyl}}$ ); 1.94 – 1.88 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ,  $\alpha$ -alkyl o.  $\text{CH}_2$ ,  $\alpha'$ -alkyl); 1.73 – 1.68 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ,  $\alpha$ -alkyl o.  $\text{CH}_2$ ,  $\alpha'$ -alkyl); 1.36 – 1.20 (m, 20 H,  $\text{CH}_2$ ,  $\beta' - \varepsilon'$ -alkyl,  $\text{CH}_2$ ,  $\beta - \zeta$ -alkyl); 0.84 – 0.81 (m, 6 H, H1, Me) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 150 MHz):  $\delta$  = 176.3 (o, C=O); 146.3 (o,  $\text{C2}_{\text{Bt}}$ ); 131.1 (o,  $\text{C1}_{\text{Bt}}$ ); 130.2 (+,  $\text{C5}_{\text{Bt}}$ ); 126.0 (+,  $\text{C4}_{\text{Bt}}$ ); 120.0 (+,  $\text{C3}_{\text{Bt}}$ ); 114.7 (+,  $\text{C6}_{\text{Bt}}$ ); 44.6 (+,  $\text{CH}_{\text{alkyl}}$ ); 32.5 (-, 3 C,  $\text{CH}_2$ , alkyl); 31.7 (-,  $\text{CH}_2$ , alkyl); 29.6 (-,  $\text{CH}_2$ , alkyl); 29.3 (-,  $\text{CH}_2$ , alkyl); 29.2 (-,  $\text{CH}_2$ , alkyl); 29.1 (-,  $\text{CH}_2$ , alkyl); 27.3 (-,  $\text{CH}_2$ , alkyl); 27.2 (-,  $\text{CH}_2$ , alkyl); 22.6 (-,  $\text{CH}_2$ , alkyl); 22.5 (-,  $\text{CH}_2$ , alkyl); 14.0 (+, Me); 14.0 (+, Me) ppm.

**$^{15}\text{N}$ -NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 61 MHz):  $\delta = 3.7$ ;  $-19.1$ ;  $-118.8$  ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2955$  ( $\text{CH}_2$ );  $2924$  ( $\text{CH}_2$ );  $2855$  ( $\text{CH}_2$ );  $1732$  ( $\text{C}=\text{O}$ );  $1607$ ;  $1596$ ;  $1484$ ;  $1450$ ;  $1390$ ;  $1338$ ;  $1324$ ;  $1308$ ;  $1284$ ;  $1233$ ;  $1202$ ;  $1165$ ;  $1143$ ;  $1120$ ;  $1058$ ;  $1003$ ;  $961$ ;  $943$ ;  $886$ ;  $824$ ;  $781$ ;  $770$ ;  $750$ ;  $723$ ;  $658$ ;  $640$ ;  $571$ ;  $429$ ;  $419$   $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS** (70 eV);  $m/z$  (%):  $358$  (25)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ ;  $329$  (20)  $[\text{M} + \text{N}_2]^+$ ;  $252$  (50)  $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]^+$ ;  $176$  (25);  $146$  (100)  $[\text{M} - \text{C}_{15}\text{H}_{31}]^+$ ;  $93$  (75).

**APCI-HR-MS**, mit Ameisensäure (clz): ber.  $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 358.2858  
gef.  $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 358.2860 ( $\Delta = 0.0002$ ).

## 9.4 Kovalente Modifizierungen der Naturmaterialien

### *Allgemeine Arbeitsvorschrift für die chemische Modifizierung von Hanf, Holz, Kenaf und Brennnessel:*

Hanffasern, Hanfgewebe, Holzchips und Holzblöcke werden vor der Modifizierung einer SOXHLET-Extraktion (24 h, Holzblöcke 72 h) mit einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol, Methanol und Aceton (4:1:1) bei Rückfluss unterzogen. Anschließend wird das Material für 24 h, Holzblöcke für 72 h bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknet und danach im Exsikkator über aktiviertem Kieselgel aufbewahrt.

Die Modifizierung erfolgt mit Stickstoff als Schutzgas in abs. DMF. Die Reaktionen in einem SCHLENK-Rohr werden mit  $0.130 - 0.180$  g Hanf oder Holz in 17 mL abs. DMF durchgeführt. Es werden in allen Fällen  $14.0$  mmol abs.  $\text{Et}_3\text{N}$  und  $0.7$  mmol DMAP zugegeben. Zur Quellung des Materials wird 2 h bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abkühlen auf etwa  $35^\circ\text{C}$  werden  $7.0$  mmol des Anbindungsreagenzes je Gramm Naturmaterial zugesetzt. Die chemische Modifizierung erfolgt über einen Zeitraum von 16 h bis 2 d bei Temperaturen zwischen  $50^\circ\text{C}$  und  $120^\circ\text{C}$ .



**Abb. 194:** Schlenk-Rohr für die Modifizierung von Holz (links) und Hanfgewebe (rechts).

Analog erfolgten die Modifizierungen von ca. 10.00 g Hanffasern oder Hanfgewebe in einem SCHLENK-Rohr mit einem Gesamtvolumen von 200 mL. Für die Modifizierung von fünf Holzblöcken in einem Reaktionsansatz (je ca. 11.50 g bei 50 x 25 x 15 mm) wird ein Reaktor mit einem Gesamtvolumen von 250 mL verwendet. In diesem Reaktor befindet sich in der Mitte ein geschlitztes Glasrohr, um die Holzblöcke voneinander zu trennen. Diese werden für die Reaktion um das zentrale Glasrohr angeordnet. Um ein Aufschwimmen und Verschieben der Holzblöcke zu vermeiden, werden diese zusätzlich mit einem Edelstahlring beschwert.



**Abb. 195:** Verwendeter Reaktor für die Modifizierung von Holzblöcken (links) und Blick in den Reaktor (rechts).

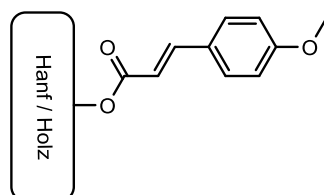
Nach erfolgter Reaktion wird das Material nacheinander mit je 50 mL THF,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Abschließend erfolgt eine erneute SOXHLET-Extraktion für 24 h bzw. im

Fälle der Holzblöcke für 72 h mit dem schon zuvor genannten Lösungsmittelgemisch. Abschließend wird die Probe 24 h bzw. für 72 h bei 105 °C getrocknet.

Die Modifizierungen im Parallelsynthesegerät/Schüttler werden mit kleineren Mengen der Naturmaterialien (0.050 bis 0.060 g, Holz 20 x 12 x 0.7 mm und Hanf 15 x 10 x 0.7 mm) analog durchgeführt. Das Reaktionsvolumen wird jeweils auf 6 mL abs. DMF verringert.

Bei den folgenden Versuchsvorschriften wird vorab die Konzentration des Anbindungsreagenzes angegeben.

#### 9.4.1 Modifizierung mit (2E)-1-(1H-Benzotriazol-1-yl)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-on (**107**)



**Hanf: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.011 g (0.1 mmol) DMAP, 0.130 g Hanffasern (Gewebe), 0.25 mL (1.8 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N und 0.254 g (0.9 mmol) (2E)-1-(1H-Benzotriazol-1-yl)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-on (**107**) in 17 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 16 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.132 g.      **WPG:** 1.9%.      **QCO:** 0.12 mmol/g.

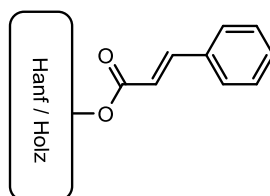
**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3333; 3282; 2897; 1721 (C=O); 1634; 1603; 1512; 1426; 1365; 1335; 1314; 1279; 1250; 1203; 1160; 1107; 1053; 1028; 999; 983; 698; 662; 604; 556; 517; 435 cm<sup>-1</sup>.

**Holz: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.010 g (0.08 mmol) DMAP, 0.121 g Holz, 0.24 mL (1.7 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.237 g (0.9 mmol) (2E)-1-(1H-Benzotriazol-1-yl)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-on (**107**) in 17 mL abs. DMF wird bei 120 °C gerührt für 16 h.

**m<sub>mod</sub>:** 0.130 g.      **WPG:** 6.7%.    **QCO:** 0.41 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3340; 2890; 1713 (C=O); 1631; 1601; 1510; 1452; 1422; 1367; 1309; 1250; 1206; 1158; 1104; 1054; 1026; 900; 863; 829; 665; 608; 588; 556; 518; 498; 483; 434 cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.2 Modifizierung mit (2E)-1-(1H-Benzotriazol-1-yl)-3-phenylprop-2-en-1-on (**108**)



**Hanf: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.012 g (0.1 mmol) DMAP, 0.138 g Hanffasern (Gewebe), 0.27 mL (1.9 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.241 g (1.0 mmol) (2E)-1-(1H-Benzotriazol-1-yl)-3-phenylprop-2-en-1-on (**108**) in 17 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 18 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.140 g.      **WPG:** 1.1%.    **QCO:** 0.08 mmol/g.

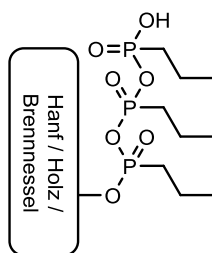
**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3330; 3279; 2894; 1705 (C=O); 1633; 1449; 1427; 1360; 1334; 1314; 1280; 1204; 1159; 1109; 1028; 998; 982; 769; 702; 663; 607; 595; 557; 517; 435 cm<sup>-1</sup>.

**Holz: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.010 g (0.08 mmol) DMAP, 0.111 g Holz, 0.17 mL (1.6 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.194 g (0.8 mmol) (2E)-1-(1H-Benzotriazol-1-yl)-3-phenylprop-2-en-1-on (**108**) in 17 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 18 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.119 g.      **WPG:** 6.8%.    **QCO:** 0.52 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3336; 3284; 2883; 1714 (C=O); 1633; 1605; 1506; 1450; 1421; 1368; 1330; 1311; 1264; 1203; 1158; 1104; 1053; 1028; 899; 864; 810; 767; 667; 611; 587; 559; 482; 432 cm<sup>-1</sup>.

### 9.4.3 Modifizierung mit 2,4,6-Tripropyl-1,3,5,2,4,6-trioxatriphosphinan-2,4,6-trion (**140**)



**Hanf: 3.5 mmol/g:** Die Reaktion von 11.406 g Hanffasern (zwei Gewebestücke von je 90 x 190 mm), 11.1 mL (79.8 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 12.702 g (39.9 mmol) 2,4,6-Tripropyl-1,3,5,2,4,6-trioxatriphosphinan-2,4,6-trion (**140**) (50% in DMF, 23.3 mL) in 150 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 14.168 g.      **WPG:** 24.2%.      **QCO:** 0.76 mmol/g.

Im Falle der Reaktionen im Parallelsynthesegerät mit einem Reaktionsvolumen von 6 mL abs. DMF und ca. 0.065 g Hanfgewebe werden bei verschiedenen Konzentrationen des Edukts die folgenden Ergebnisse erreicht.

**Tab. 51:** Ergebnisse der Modifizierung von Hanf mit **140**.

c [mmol/g]	7.0	3.5	1.0	0.7	0.5
WPG [%]	13.1 – 13.8	8.8 – 12.3	0.5 – 11.1	5.7 – 10.5	4.3 – 5.1
QCO [mmol/g]	0.41 – 0.43	0.28 – 0.38	0.01 – 0.35	0.18 – 0.33	0.13 – 0.16

Bei den Konzentrationen 0.7 und 0.5 mmol/g werden ca. 0.330 g Hanfgewebe und 17 mL abs. DMF eingesetzt. Die Durchführung erfolgt bei allen Proben analog der allgemeinen Vorschrift.

Bei einer Reaktionszeit von 7 d und 120 °C und einer Konzentration von 7.0 mmol/g wurden mit Hanfgewebe folgende Werte erreicht.

**WPG:** 28.7%.      **QCO:** 0.90 mmol/g.

**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3330; 3277; 2962 (CH<sub>2</sub>); 2933 (CH<sub>2</sub>); 2874; 1645; 1455; 1427; 1369; 1336; 1314; 1280; 1248; 1201 (P=O); 1159; 1101; 1052; 1027; 983; 846; 701; 663; 611; 556; 517; 432 cm<sup>-1</sup>.

**Holz: 1.75 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 50.044 g Holz, 24.2 mL (175.2 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 27.865 g (87.6 mmol) 2,4,6-Tripropyl-1,3,5,2,4,6-trioxatriphosphinan-2,4,6-trion (**140**) (50% in DMF, 0.29 mL) in 140 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 55.103 g.      **WPG:** 10.1%.      **QCO:** 0.32 mmol/g.

**Tab. 52:** Ergebnisse der Modifizierung von Holz mit **140** im Parallelsynthesegerät.

c [mmol/g]	7.0	3.5	1.0
WPG [%]	18.8 – 24.7	11.7 – 18.1	5.4 – 13.5
QCO [mmol/g]	0.59 – 0.77	0.37 – 0.57	0.17 – 0.42

Bei einer Reaktionszeit von 7 d und 120 °C und einer Konzentration von 7.0 mmol/g werden mit Holz folgende Werte erreicht.

**WPG:** 38.0%.      **QCO:** 1.19 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3341; 3315; 2960 (CH<sub>2</sub>); 2941 (CH<sub>2</sub>); 2902; 2875; 1746; 1648; 1593; 1507; 1459; 1409; 1372; 1342; 1315; 1247; 1190 (P=O); 1160; 1026; 967 (P-O-P); 905; 845; 821; 715; 664; 619; 588; 525; 427 cm<sup>-1</sup>.

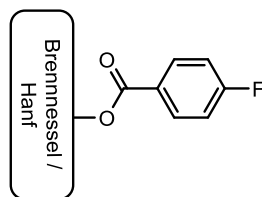
**Brennnessel: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.013 g (0.1 mmol) DMAP, 0.149 g Brennnesselfasern, 0.29 mL (2.1 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.330 g (1.0 mmol) 2,4,6-Tripropyl-1,3,5,2,4,6-trioxatriphosphinan-2,4,6-trion (**140**) (50% in DMF, 0.61 mL) in 17 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 18 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.184 g.

**WPG:** 29.8%.      **QCO:** 0.93 mmol/g.

**IR** (ATR) Brennnessel mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3340; 3332; 2962; 2934; 2899; 2875; 1641; 1457; 1367; 1315; 1248; 1197 (P=O); 1159; 1024; 843; 708; 666; 589; 553; 518; 426 cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.4 Modifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-fluorphenyl)methanon (**106**)



**Brennnessel: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.014 g (0.1 mmol) DMAP, 0.163 g Brennnesselfasern, 0.32 mL (2.3 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.275 g (1.1 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-fluorphenyl)methanon (**106**) in 17 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.195 g.      **WPG:** 20.0%.      **QCO:** 1.60 mmol/g.

**IR** (ATR) Brennnessel mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3337; 3297; 2893; 1720 (C=O); 1601; 1506; 1450; 1412; 1370; 1310; 1262; 1239; 1154; 1053; 1028; 1009; 850; 802; 762; 714; 684; 664; 605; 555; 498; 477; 429 cm<sup>-1</sup>.

**Modifizierungen von Hanffasern mit 4-Fluorbenzoesäure (93) mittels DCC (150) und DIC (149):**

**Modifizierung mit DCC:** In einem Kolben werden 0.139 g Hanffasern, 0.221 g (1.1 mmol) DCC (**150**) und 0.036 g (0.3 mmol) DMAP in 17 mL abs. DMF gegeben. Danach wird die Lösung 2 h bei 50 °C gerührt und 0.137 g (1.0 mmol) 4-Fluorbenzoesäure (**93**) zugegeben. Es wird weitere 24 h bei 120 °C gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.141 g.      **WPG:** 1.4%.      **QCO:** 0.12 mmol/g.

**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3335; 2899; 1705 (C=O); 1652; 1604; 1508; 1450; 1427; 1362; 1335; 1315; 1277; 1204; 1158; 1103; 1052; 1028; 896; 769; 695; 662; 609; 557; 519; 436 cm<sup>-1</sup>.

**Modifizierung mit DIC:** In einen Kolben werden 0.149 g Hanffasern, 0.139 g (1.1 mmol) DIC und 0.037 g (0.3 mmol) DMAP in 17 mL abs. DMF gegeben. Danach wird die

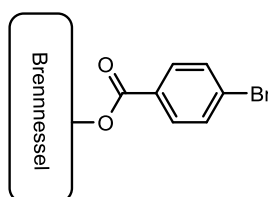


Lösung 2 h bei 50 °C gerührt und 0.146 g (1.0 mmol) 4-Fluorbenzoesäure zugegeben. Es wird weitere 24 h bei 120 °C gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.157 g.      **WPG:** 5.3%.      **QCO:** 0.43 mmol/g.

**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3333; 2969; 2897; 1704 (C=O); 1604; 1509; 1455; 1368; 1316; 1244; 1204; 1052; 1029; 856; 768; 663; 608; 558; 519; 435 cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.5 Modifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-bromphenyl)methanon (138)

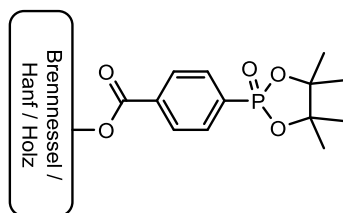


**Brennnessel: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.015 g (0.1 mmol) DMAP, 0.180 g Brennnesselfasern, 0.35 mL (2.5 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.380 g (1.3 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-bromphenyl)methanon in 17 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 16 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.202 g.      **WPG:** 12.3%.      **QCO:** 0.66 mmol/g.

**IR** (ATR) Brennnessel mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3341; 3297; 2900; 1716 (C=O); 1633; 1589; 1425; 1399; 1363; 1335; 1313; 1268; 1201; 1159; 1099; 1053; 1027; 1007; 897; 846; 810; 754; 664; 606; 555; 532; 503; 463; 440; 417 cm<sup>-1</sup>.

### 9.4.6 1H-Benzotriazol-1-yl(4-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaphospholan-2-on)-phenyl)methanon (99)



**Brennnessel: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.014 g (0.1 mmol) DMAP, 0.166 g Brennnesselfasern, 0.32 mL (2.3 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.376 g (1.2 mmol) 1H-Benzotriazol-1-yl(4-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaphospholan-2-on)phenyl)methanon (**99**) in 17 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.172 g.      **WPG:** 3.4%.      **QCO:** 0.13 mmol/g.

**IR** (ATR) Brennnessel mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3334; 3291; 1716 (C=O); 1640; 1429; 1364; 1334; 1313; 1276; 1199; 1051; 1020; 894; 765; 731; 694; 662; 603; 553; 517; 489; 448 cm<sup>-1</sup>.

**Hanf: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.005 g (0.04 mmol) DMAP, 0.062 g Hanfgewebe, 0.12 mL (0.9 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.166 g (0.4 mmol) 1H-Benzotriazol-1-yl(4-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaphospholan-2-on)phenyl)methanon (**99**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.066 g.      **WPG:** 6.3%.      **QCO:** 0.23 mmol/g.

**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3337; 3298; 2899 (CH<sub>2</sub>/ CH<sub>3</sub>); 1723 (C=O); 1644; 1429; 1370; 1335; 1315; 1273; 1204; 1161; 1103; 1054; 1030; 932; 896; 762; 697; 663; 609; 557; 520; 446 cm<sup>-1</sup>.

**Tab. 53:** Ergebnisse der Modifizierung von ca. 65 mg Hanf mit **99** im Parallelsynthesegerät.

C [mmol/g]	7.0	3.5	1.0	0.7	0.5
WPG [%]	4.6 – 6.3	2.2 – 4.4	0.8 – 1.4	1.5 – 2.2	1.4 – 2.7
QCO [mmol/g]	0.17 – 0.23	0.08 – 0.16	0.03 – 0.05	0.06 – 0.08	0.05 – 0.10

Bei den Konzentrationen 0.7 und 0.5 mmol/g werden ca. 0.330 g Hanfgewebe und 17 mL abs. DMF eingesetzt. Die Durchführung erfolgt bei allen Proben analog der allgemeinen Vorschrift.

Bei den Reaktionsbedingungen von 7 d bei 120 °C und einer Konzentration von 7.0 mmol/g werden mit dem Hanfgewebe folgende Werte erreicht.

**WPG:** 10.9%.      **QCO:** 0.41 mmol/g.

**Holz: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.005 g (0.04 mmol) DMAP, 0.055 g Holz, 0.11 mL (0.8 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.149 g (0.4 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaphospholan-2-on)phenyl)methanon (**99**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.069 g.      **WPG:** 25.3%.      **QCO:** 0.94 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3341; 2982 (CH<sub>2</sub>/ CH<sub>3</sub>); 2896 (CH<sub>2</sub>/ CH<sub>3</sub>); 1721 (C=O); 1651; 1606; 1507; 1454; 1424; 1397; 1373; 1314; 1265 (P=O); 1158; 1104; 1054; 1030; 958; 930; 859; 812; 762; 732; 696; 662; 610; 595; 562; 520; 458 cm<sup>-1</sup>.

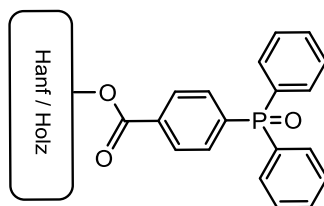
**Tab. 54:** Ergebnisse der Modifizierung von Holz mit **99** im Parallelsynthesegerät.

c [mmol/g]	7.0	3.5	1.0
<b>WPG [%]</b>	21.8 – 25.3	10.9 – 14.3	2.7 – 4.3
<b>QCO [mmol/g]</b>	0.81 – 0.91	0.41 – 0.53	0.10 – 0.16

Bei Reaktionsbedingungen von 7 d bei 120 °C und einer Konzentration von 7.0 mmol/g werden mit Holz folgende Werte erreicht.

**WPG:** 27.8%.      **QCO:** 1.09 mmol/g.

#### 9.4.7 Modifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-(diphenylphosphoryl)phenyl)methanon (**100**)



**Hanf: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.006 g (0.05 mmol) DMAP, 0.069 g Hanfgewebe, 0.13 mL (1.0 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.204 g (0.5 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-(diphenylphosphoryl)phenyl)methanon (**100**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.075 g.      **WPG:** 8.9%.      **QCO:** 0.29 mmol/g.

**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3333; 2898; 1725 (C=O); 1436; 1361; 1335; 1315; 1274; 1200; 1159; 1103; 1052; 1029; 898; 724; 695; 664; 609; 560; 541; 435 cm<sup>-1</sup>.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein. <sup>[84]</sup>

**Tab. 55:** Ergebnisse der Modifizierung von Hanf mit **100** im Parallelsynthesegerät.

c [mmol/g]	7.0	3.5	1.0
<b>WPG [%]</b>	8.8 – 8.9	4.7 – 5.3	1.8 – 4.8
<b>QCO [mmol/g]</b>	0.29	0.15 – 0.17	0.07 – 0.16

Bei den Reaktionsbedingungen von 7 d bei 120 °C und einer Konzentration von 7.0 mmol/g werden mit Hanfgewebe folgende Werte erreicht.

**WPG:** 8.9%.      **QCO:** 0.29 mmol/g.

**Holz: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.007 g (0.05 mmol) DMAP, 0.077 g Holz, 0.15 mL (1.1 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.229 g (0.5 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-(diphenylphosphoryl)phenyl)methanon (**100**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.102 g.      **WPG:** 32.3%.      **QCO:** 1.05 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3340; 2895; 1723 (C=O); 1643; 1603; 1506; 1437; 1394; 1370; 1313; 1265; 1161; 1101; 1054; 1030; 1017; 856; 808; 751; 724; 694; 618; 563; 539 cm<sup>-1</sup>.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein. <sup>[84,85]</sup>

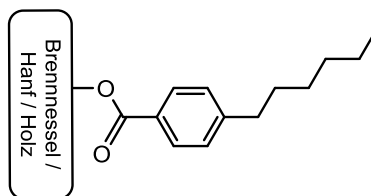
**Tab. 56:** Ergebnisse der Modifizierung von Holz mit **100** im Parallelsynthesegerät.

c [mmol/g]	7.0	3.5	1.0
<b>WPG [%]:</b>	18.5 – 32.2	14.6 – 15.6	0.6 – 8.9
<b>QCO [mmol/g]:</b>	0.60 – 1.05	0.48 – 0.51	0.02 – 0.29

Bei Reaktionsbedingungen von 7 d bei 120 °C und einer Konzentration von 7.0 mmol/g werden mit Holz folgende Werte erreicht.

**WPG:** 26.6%.      **QCO:** 0.87 mmol/g.

#### 9.4.8 Modifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-hexylphenyl)methanon (**119**)



**Brennnessel: 3.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.006 g (0.05 mmol) DMAP, 0.162 g Brennnesselfasern, 0.14 mL (1.1 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.150 g (0.5 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-hexylphenyl)methanon (**119**) in 17 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.163 g.      **WPG:** 0.1%.      **QCO:** 0.01 mmol/g.

**IR** (ATR) Brennnessel mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3337; 2888 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>); 1708 (C=O); 1634; 1427; 1365; 1313; 1201; 1158; 1051; 1020; 894; 723; 698; 661; 591; 554; 521; 514; 464; 431 cm<sup>-1</sup>.

**Hanf: 3.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.092 g (0.8 mmol) DMAP, 2.500 g Hanffasern, 2.1 mL (15.0 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 2.305 g (7.5 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-hexylphenyl)methanon (**119**) in 100 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 2.595 g.      **WPG:** 3.8%.      **QCO:** 0.20 mmol/g.

**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3336; 2900 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>); 1715 (C=O); 1611; 1428; 1361; 1335; 1314; 1275; 1204; 1160; 1103; 1053; 1029; 898; 762; 700; 663; 609; 557; 519; 436 cm<sup>-1</sup>.

**1.5 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.182 g (1.5 mmol) DMAP, 9.925 g Hanffasern, 4.1 mL (29.8 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 4.576 g (14.9 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-hexylphenyl)methanon (**119**) in 100 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 10.251 g.      **WPG:** 2.5 - 3.3%.      **QCO:** 0.13 - 0.17 mmol/g.

**Holz: 3.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.004 g (0.03 mmol) DMAP, 0.107 g Holz, 0.09 mL (0.6 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.098 g (0.3 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-hexylphenyl)methanon (**119**) in 17 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.105 g.      **WPG:** -1.2%.      **QCO:** nicht bestimmbar mmol/g.

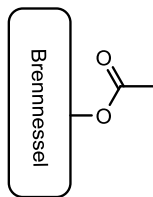
**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3335; 2897 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>); 1723 (C=O); 1608; 1507; 1452; 1418; 1369; 1314; 1266; 1156; 1028; 896; 808; 763; 665; 591; 558; 442 cm<sup>-1</sup>.

**Kenaffasern: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.007 g (0.06 mmol) DMAP, 0.084 g Kenaffasern, 0.16 mL (1.2 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.181 g (0.6 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-hexylphenyl)methanon (**119**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.088 g.      **WPG:** 4.4%.      **QCO:** 0.23 mmol/g.

**IR** (ATR) Kenaf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3343; 2902; 1726 (C=O); 1609; 1504; 1456; 1420; 1368; 1316; 1239; 1158; 1102; 1030; 898; 762; 700; 665; 592; 558; 529 cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.9 Modifizierung mit Acetylchlorid

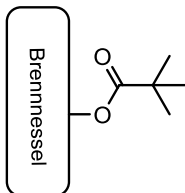


**Brennnessel: 14.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.026 g (0.2 mmol) DMAP, 0.154 g Brennnesselfasern, 0.60 mL (4.4 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.169 g (2.2 mmol) Acetylchlorid in 17 mL abs. DMF wird bei 90 °C für 18 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.165 g.      **WPG:** 7.4%.      **QCO:** 1.67 mmol/g.

**IR** (ATR) Brennnessel mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3319; 2881; 1732 (C=O); 1633; 1428; 1368; 1314; 1224; 1160; 1024; 895; 666; 605; 560; 517; 501; 446 cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.10 Modifizierung von Brennnesselfasern mit Pivaloylchlorid

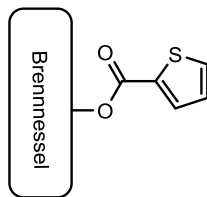


**Brennnessel: 14.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.024 g (0.2 mmol) DMAP, 0.143 g Brennnesselfasern, 0.56 mL (4.0 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.241 g (2.0 mmol) Pivaloylchlorid in 17 mL abs. DMF wird bei 100 °C für 18 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.184 g.      **WPG:** 29.0%.      **QCO:** 3.36 mmol/g.

**IR** (ATR) Brennnessel mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3326; 2963 (CH<sub>3</sub>); 2932 (CH<sub>3</sub>); 2906; 2876; 1726 (C=O); 1644; 1480; 1459; 1429; 1397; 1366; 1335; 1313; 1279; 1147; 1108; 1053; 1030; 765; 664; 609; 584; 555; 434; 414 cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.11 Modifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(thienyl-2-yl)methanon (**110**)

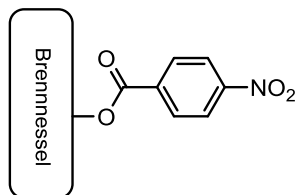


**Brennessel: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.010 g (0.1 mmol) DMAP, 0.149 g Brennesselfasern, 0.29 mL (2.1 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.238 g (1.0 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(thienyl-2-yl)methanon (**110**) in 17 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.154 g.      **WPG:** 3.6%.      **QCO:** 0.32 mmol/g.

**IR** (ATR) Brennessel mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3320; 2891; 1702 (C=O); 1635; 1524; 1360; 1314; 1262; 1201; 1157; 1051; 1023; 895; 746; 711; 664; 608; 590; 556; 522; 495; 463; 447; 424 cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.12 Modifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-nitrophenyl)methanon (**137**)



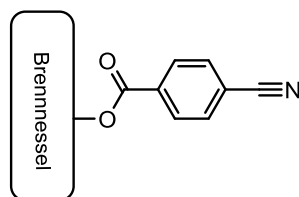
**Brennessel: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.012 g (0.1 mmol) DMAP, 0.141 g Brennesselfasern, 0.28 mL (2.0 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.268 g (1.0 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-nitrophenyl)methanon (**137**) in 17 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 18 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.158 g.      **WPG:** 11.5%.      **QCO:** 0.76 mmol/g.

**IR** (ATR) Brennessel mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3321; 3303; 2886; 2874; 2162; 1724 (C=O); 1650; 1605; 1526; 1425; 1346; 1315; 1269; 1200; 1156; 1013; 995; 893; 782; 718; 666; 611; 594; 555; 537; 514; 491; 462; 426 cm<sup>-1</sup>.



### 9.4.13 Modifizierung mit 4-(1*H*-Benzotriazol-1-carbonyl)benzonitril (**139**)

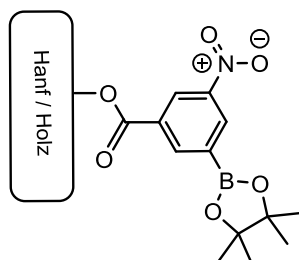


**Brennessel: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.012 g (0.1 mmol) DMAP, 0.139 g Brennesselfasern, 0.27 mL (1.9 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.241 g (1.0 mmol) 4-(1*H*-Benzotriazol-1-carbonyl)benzonitril (**139**) in 17 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 18 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.144 g.      **WPG:** 3.5%.      **QCO:** 0.26 mmol/g.

**IR** (ATR) Brennessel mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3338; 3309; 2890; 1725 (C=O); 1633; 1428; 1407; 1365; 1334; 1313; 1269; 1201; 1160; 1099; 1051; 1020; 897; 863; 818; 765; 663; 610; 555; 517; 438 cm<sup>-1</sup>.

### 9.4.14 Modifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3-nitro-5-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)phenyl)methanon (**103**)



**Hanf: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.005 g (0.04 mmol) DMAP, 0.058 g Hanfgewebe, 0.11 mL (0.8 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.161 g (0.4 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3-nitro-5-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)phenyl)methanon (**103**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.060 g.      **WPG:** 3.1%.      **QCO:** 0.11 mmol/g.

**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3333; 2898; 1726 (C=O); 1537; 1428; 1335; 1315; 1277; 1203; 1159; 1104; 1053; 1029; 695; 664; 608; 558; 519; 436 cm<sup>-1</sup>.

**Tab. 57:** Ergebnisse der Modifizierung von Hanf mit **103** im Parallelsynthesegerät.

c [mmol/g]	7.0	3.5	1.0
WPG [%]	0.7 – 3.1	1.0 – 2.8	-1.2 – 0.2
QCO [mmol/g]	0.11 – 0.03	0.04 – 0.10	0.00 – 0.01

**Holz: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.005 g (0.04 mmol) DMAP, 0.055 g Holz, 0.11 mL (0.8 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.150 g (0.4 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3-nitro-5-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)phenyl)methanon (**103**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

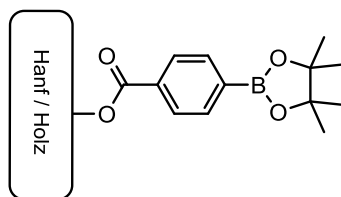
**m<sub>mod</sub>:** 0.060 g.      **WPG:** 8.6%.      **QCO:** 0.31 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3346; 2895; 1730 (C=O); 1615; 1536; 1508; 1456; 1422; 1332; 1261; 1244; 1157; 1029; 920; 808; 774; 721; 693; 666; 559; 441 cm<sup>-1</sup>.

**Tab. 58:** Ergebnisse der Modifizierung von Holz mit **103** im Parallelsynthesegerät.

c [mmol/g]	7.0	3.5	1.0
WPG [%]	6.3 – 8.6	1.1 – 3.5	-2.0 – -1.5
QCO [mmol/g]	0.23 – 0.31	0.04 – 0.13	–

#### 9.4.15 Modifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)phenyl)methanon (**101**)



**Hanf: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.005 g (0.04 mmol) DMAP, 0.062 g Hanfgewebe, 0.12 mL (0.9 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.152 g (0.4 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)phenyl)methanon (**101**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.063 g.      **WPG:** 1.0%.      **QCO:** 0.04 mmol/g.

**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3333; 2897; 1711 (C=O); 1645; 1427; 1361; 1335; 1315; 1277; 1203; 1159; 1103; 1052; 1028; 898; 706; 663; 608; 557; 519; 436 cm<sup>-1</sup>.

**Tab. 59:** Ergebnisse der Modifizierungen von Hanf mit **101** im Parallelsynthesegerät.

c [mmol/g]	7.0	3.5	1.0
WPG [%]	0.5 – 1.0	0.0 – 0.5	–
QCO [mmol/g]	0.02 – 0.04	0.00 – 0.02	–

Bei Reaktionsbedingungen von 7 d bei 120 °C und einer Konzentration von 7.0 mmol/g werden mit Hanfgewebe folgende Werte erreicht.

**WPG:** 3.1%.      **QCO:** 0.13 mmol/g.

**Holz: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.005 g (0.04 mmol) DMAP, 0.060 g Holz, 0.12 mL (0.8 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.147 g (0.4 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)methanon (**101**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.063 g.      **WPG:** 6.0%.      **QCO:** 0.26 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3343; 2895; 1715 (C=O); 1608; 1508; 1451; 1367; 1336; 1316; 1266; 1098; 1052; 1018; 897; 859; 808; 771; 709; 663; 594; 558; 440 cm<sup>-1</sup>.

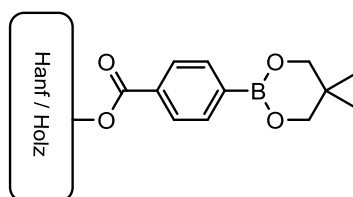
**Tab. 60:** Ergebnisse der Modifizierungen von Holz mit **101** im Parallelsynthesegerät.

c [mmol/g]	7.0	3.5	1.0
WPG [%]	3.7 – 6.0	2.5 – 3.7	-0.9 – -0.2
QCO [mmol/g]	0.16 – 0.26	0.11 – 0.16	–

Bei Reaktionsbedingungen von 7 d bei 120 °C und einer Konzentration von 7.0 mmol/g werden mit Holz folgende Werte erreicht.

**WPG:** 9.8%.      **QCO:** 0.42 mmol/g.

#### 9.4.16 Modifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-(5',5'-dimethyl-1',3',2'-dioxaborinan-2-yl)phenyl)methanon (**134**)



**Hanf: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.006 g (0.05 mmol) DMAP, 0.074 g Hanfgewebe, 0.14 mL (1.0 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.175 g (0.5 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-(5',5'-dimethyl-1',3',2'-dioxaborinan-2-yl)phenyl)methanon (**134**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.075 g.      **WPG:** 0.9%.      **QCO:** 0.04 mmol/g.

**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3332; 2899; 1705 (C=O); 1634; 1427; 1361; 1335; 1315; 1279; 1204; 1158; 1108; 1052; 1028; 898; 772; 698; 663; 608; 558; 518; 435 cm<sup>-1</sup>.

**Tab. 61:** Ergebnisse der Modifizierungen von Hanf mit **134** im Parallelsynthesegerät.

c [mmol/g]	7.0	3.5	1.0
WPG [%]	0.7 – 0.9	-0.5 – 0.6	–
QCO [mmol/g]	0.03 – 0.04	0.00 – 0.03	–

Bei Reaktionsbedingungen von 7 d bei 120 °C und einer Konzentration von 7.0 mmol/g werden mit Hanf folgende Werte erreicht.

**WPG:** 2.7%.      **QCO:** 0.12 mmol/g.

**Holz: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.004 g (0.04 mmol) DMAP, 0.051 g Holz, 0.10 mL (0.7 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.121 g (0.4 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-(5',5'-dimethyl-1',3',2'-dioxaborinan-2-yl)phenyl)methanon (**134**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.054 g.      **WPG:** 6.9%.      **QCO:** 0.32 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3342; 2895; 1714 (C=O); 1650; 1607; 1508; 1407; 1316; 1265; 1098; 1050; 1017; 897; 859; 809; 771; 709; 610; 559; 440  $\text{cm}^{-1}$ .

Die spektroskopischen Daten des modifizierten Holzes stimmen mit der Literatur überein.<sup>[82]</sup>

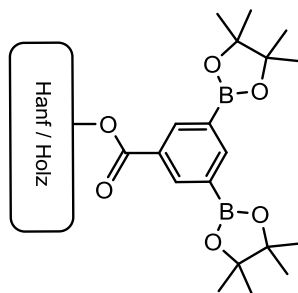
**Tab. 62:** Ergebnisse der Modifizierung von Holz mit **134** im Parallelsynthesegerät.

c [mmol/g]	7.0	3.5	1.0
WPG [%]	4.7 – 6.9	2.0 – 3.4	0.4 – 0.9
QCO [mmol/g]	0.22 – 0.32	0.09 – 0.16	0.02 – 0.04

Bei Reaktionsbedingungen von 7 d bei 120 °C und einer Konzentration von 7 mmol/g werden mit Holz folgende Werte erreicht.

**WPG:** 7.0%.      **QCO:** 0.32 mmol/g.

#### 9.4.17 Modifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl-(3,5-bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)phenyl)methanon (**102**)



**Hanf:** 7.0 mmol/g: Der Reaktionsansatz mit 0.004 g (0.04 mmol) DMAP, 0.052 g Hanfgewebe, 0.10 mL (0.7 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.171 g (0.4 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl-(3,5-bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)phenyl)methanon (**102**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.053 g.      **WPG:** 3.5%.      **QCO:** 0.10 mmol/g.

**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3334; 2898; 1712 (C=O); 1644; 1600; 1427; 1360; 1335; 1315; 1276; 1203; 1159; 1104; 1053; 1029; 898; 705; 663; 608; 557; 519; 435  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tab. 63:** Ergebnisse der Modifizierung von Hanf mit **102** im Parallelsynthesegerät.

c [mmol/g]	7.0	3.5	1.0
WPG [%]	0.0 – 3.5	0.0 – 1.5	-7.2 – 4.9
QCO [mmol/g]	0.00 – 0.10	0.00 – 0.04	0.00 – 0.14

Durch NMR-Untersuchungen zeigte sich, dass es zur frühzeitigen Zersetzung des Edukts ab 50 °C kam. Aus diesem Grund wurde die Modifizierung über 7 d bei 120 °C nicht durchgeführt.

**Holz: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.004 g (0.03 mmol) DMAP, 0.049 g Holz, 0.10 mL (0.7 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.162 g (0.4 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl-(3,5-bis(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaborolan-2-yl)phenyl)methanon (**102**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.050 g.      **WPG:** 1.2%.      **QCO:** 0.03 mmol/g.

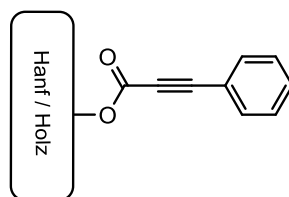
**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3334; 2899; 1714 (C=O); 1644; 1428; 1361; 1335; 1315; 1278; 1203; 1159; 1103; 1052; 1028; 897; 697; 666; 607; 557; 519; 436 cm<sup>-1</sup>.

**Tab. 64:** Ergebnisse der Modifizierung von Holz mit **102** im Parallelsynthesegerät.

c [mmol/g]	7.0	3.5	1.0
WPG [%]:	-0.8 – 1.2	-0.4 – 0.2	-1.9 – -1.5
QCO [mmol/g]:	0.00 – 0.03	0.00 – 0.01	–

Durch NMR-Untersuchungen zeigte sich, dass es zur frühzeitigen Zersetzung des Edukts ab 50 °C kam. Aus diesem Grund wurde die Modifizierung über 7 d bei 120 °C nicht durchgeführt.

### 9.4.18 Modifizierung mit 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-3-phenylprop-2-in-1-on (**109**)



**Hanf:** **7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.013 g (0.1 mmol) DMAP, 0.155 g Hanfgewebe, 0.30 mL (2.2 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.268 g (1.1 mmol) 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-3-phenylprop-2-in-1-on (**109**) in 17 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.165 g.      **WPG:** 6.5%.      **QCO:** 0.50 mmol/g.

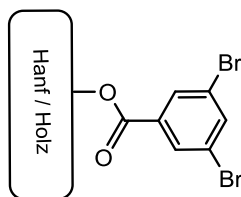
**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3334; 2900; 1725 (C=O); 1634; 1451; 1428; 1361; 1335; 1315; 1281; 1204; 1158; 1106; 1053; 1029; 770; 748; 695; 663; 608; 557; 519; 436 cm<sup>-1</sup>.

**Holz:** **7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.011 g (0.09 mmol) DMAP, 0.130 g Holz, 0.25 mL (1.8 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.225 g (0.9 mmol) 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-3-phenylprop-2-yn-1-on (**109**) in 17 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.138 g.      **WPG:** 6.1%.      **QCO:** 0.47 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3340; 2895; 1723 (C=O); 1634; 1494; 1450; 1417; 1367; 1265; 1154; 1103; 1052; 1029; 768; 748; 694; 665; 594; 559; 432 cm<sup>-1</sup>.

### 9.4.19 Modifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3,5-dibromphenyl)methanon (**105**)



**Hanf: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.013 g (0.1 mmol) DMAP, 0.156 g Hanfgewebe, 0.31 mL (2.2 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.416 g (1.1 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3,5-dibromphenyl)methanon (**105**) in 17 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.183 g.      **WPG:** 17.3%.      **QCO:** 0.66 mmol/g.

**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3333; 2898; 1730 (C=O); 1559; 1425; 1370; 1335; 1315; 1257; 1204; 1158; 1105; 1053; 1029; 1001; 905; 874; 763; 742; 703; 661; 608; 558; 518; 436 cm<sup>-1</sup>.

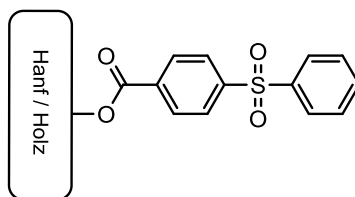
**Holz: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.005 g (0.04 mmol) DMAP, 0.054 g Holz, 0.11 mL (0.8 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.145 g (0.4 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(3,5-dibromphenyl)methanon (**105**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.084 g.      **WPG:** 54.1%.      **QCO:** 2.05 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3341; 3076; 2895; 1729 (C=O); 1558; 1507; 1452; 1416; 1372; 1316; 1249; 1099; 1053; 1031; 905; 870; 761; 741; 659; 613; 559 cm<sup>-1</sup>.



### 9.4.20 Modifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-(phenylsulfonyl)phenyl)-methanon (**104**)



**Hanf: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.005 g (0.04 mmol) DMAP, 0.062 g Hanfgewebe, 0.12 mL (0.8 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.156 g (0.4 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-(phenylsulfonyl)phenyl)methanon (**104**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.068 g.      **WPG:** 9.7%.      **QCO:** 0.39 mmol/g.

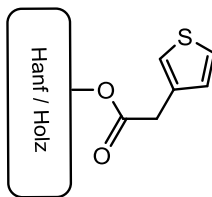
**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3332; 2898; 1728 (C=O); 1447; 1428; 1399; 1369; 1314; 1274; 1204; 1157; 1101; 1053; 1029; 860; 764; 740; 712; 686; 665; 603; 563; 518; 435 cm<sup>-1</sup>.

**Holz: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.005 g (0.04 mmol) DMAP, 0.059 g Holz, 0.11 mL (0.8 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.151 g (0.4 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-(phenylsulfonyl)phenyl)methanon (**104**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.070 g.      **WPG:** 18.4%.      **QCO:** 0.75 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3342; 2884; 1728 (C=O); 1598; 1583; 1505; 1446; 1398; 1321; 1264; 1156; 1097; 1056; 1033; 1014; 858; 763; 738; 712; 686; 603; 566 cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.21 Modifizierung mit 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-2-(thienyl-3-yl)ethan-1-on (**111**)



**Hanf: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.006 g (0.05 mmol) DMAP, 0.075 g Hanfgewebe, 0.22 mL (1.6 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.128 g (0.5 mmol) 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-2-(thienyl-3-yl)ethan-1-on (**111**) in 6 mL abs. DMF wird bei 50 °C für 48 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.076 g.      **WPG:** 0.5%.      **QCO:** 0.04 mmol/g.

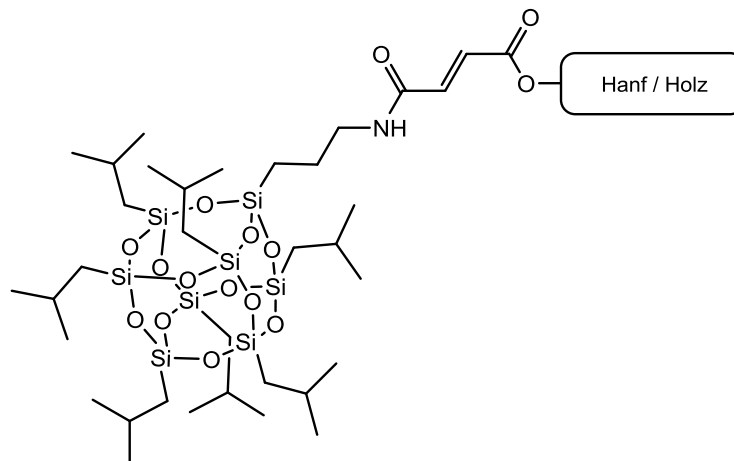
**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3339; 3299; 2899; 1731 (C=O); 1644; 1428; 1361; 1335; 1314; 1278; 1203; 1161; 1102; 1053; 1029; 898; 696; 662; 606; 557; 445 cm<sup>-1</sup>.

**Holz: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.006 g (0.05 mmol) DMAP, 0.072 g Holz, 0.14 mL (1.0 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.122 g (0.5 mmol) 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-2-(thienyl-3-yl)ethan-1-on (**111**) in 6 mL abs. DMF wird bei 50 °C für 48 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.073 g.      **WPG:** 1.4%.      **QCO:** 0.11 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3346; 2895; 1733 (C=O); 1595; 1508; 1451; 1422; 1368; 1316; 1264; 1232; 1028; 897; 807; 734; 666; 610; 593; 559; 465; 442 cm<sup>-1</sup>.

**9.4.22 Modifizierung mit 1-[(3-Fumarsäure)propylamido]-3,5,7,9,11,13,15-heptaisobutylpentacyclo[9.5.1.1<sup>(3,9)</sup>.1<sup>(5,15)</sup>.1<sup>(7,13)</sup>]-octasiloxan (153)**



**Hanf:**

**Reaktion mit DCC: 14.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.049 g Hanfgewebe, 0.140 g (0.7 mmol) DCC (**150**) und 0.025 g (0.2 mmol) DMAP wird in 2 mL abs. DMF durchgeführt. Die Lösung wird 2 h bei 50 °C unter Verwendung des Parallelsynthesegeräts geschüttelt und es werden 0.662 g (0.7 mmol) 1-[(3-Fumarsäure)propylamido]-3,5,7,9,11,13,15-heptaisobutylpentacyclo[9.5.1.1<sup>(3,9)</sup>.1<sup>(5,15)</sup>.1<sup>(7,13)</sup>]-octasiloxan (**153**) zugegeben und für weitere 24 h bei 120 °C geschüttelt.

**m<sub>mod</sub>:** 0.050 g.      **WPG:** 2.5%.      **QCO:** 0.03 mmol/g.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3335; 2898; 1725 (C=O); 1650; 1428; 1365; 1334; 1315; 1280; 1231; 1204; 1159; 1101; 1053; 1029; 897; 837; 698; 663; 608; 557; 519; 486; 435 cm<sup>-1</sup>.

**Reaktion mit DIC: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.066 g Hanfgewebe, 0.058 g (0.5 mmol) DIC (**149**) und 0.017 g (0.1 mmol) DMAP wird in 3 mL abs. DMF durchgeführt. Die Lösung wird 2 h bei 50 °C unter Verwendung des Parallelsynthesegeräts geschüttelt und es werden 0.451 g (0.5 mmol) 1-[(3-Fumarsäure)propylamido]-3,5,7,9,11,13,15-heptaisobutylpentacyclo[9.5.1.1<sup>(3,9)</sup>.1<sup>(5,15)</sup>.1<sup>(7,13)</sup>]-octasiloxan (**153**) zugegeben und für weitere 96 h bei 120 °C geschüttelt.

**m<sub>mod</sub>**: 0.069 g.      **WPG**: 3.2% (24 h, 14 mmol/g), 3.3% (96 h, 7 mmol/g).

**QCO**: 0.03 mmol/g.

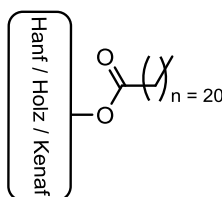
**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3334; 2951 (-CH<sub>2</sub>); 2897; 1726 (-C=O); 1651; 1428; 1366; 1334; 1315; 1280; 1231; 1204; 1101; 1053; 1029; 898; 837; 699; 664; 608; 557; 518; 483; 434 cm<sup>-1</sup>.

**Holz**: **7.0 mmol/g**: Der Reaktionsansatz mit 0.062 g Holz, 0.054 g (0.4 mmol) DIC und 0.016 g (0.1 mmol) DMAP wird in 3 mL abs. DMF durchgeführt. Die Lösung wird 2 h bei 50 °C unter Verwendung des Parallelsynthesegräts geschüttelt und es werden 0.418 g (0.4 mmol) 1-[(3-Fumarsäure)propylamido]-3,5,7,9,11,13,15-heptaisobutylpentacyclo-[9.5.1.1<sup>(3,9)</sup>.1<sup>(5,15)</sup>.1<sup>(7,13)</sup>]-octasiloxan (**153**) zugegeben und für weitere 96 h bei 120 °C geschüttelt.

**m<sub>mod</sub>**: 0.064 g.      **WPG**: 2.9%.      **QCO**: 0.03 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3343; 2953 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); 2928 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); 2872 (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); 1728 (C=O); 1651; 1606; 1509; 1463; 1424; 1366; 1266; 1228 (Si-CH<sub>2</sub>R); 1097 (Si-O-Si Siloxan); 1054; 1030; 897; 836; 742; 666; 610; 559; 480; 432 cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.23 Modifizierung mit 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)docosan-1-on (**115**)



**Hanf**: **7.0 mmol/g**: Der Reaktionsansatz mit 0.013 g (0.1 mmol) DMAP, 0.155 g Hanfgewebe, 0.30 mL (2.2 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.481 g (1.1 mmol) 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)docosan-1-on (**115**) in 17 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>**: 0.166 g.      **WPG**: 7.1%.      **QCO**: 0.22 mmol/g.

**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3335; 2920 (CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>); 2852 (CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>); 1741 (C=O); 1455; 1427; 1361; 1335; 1315; 1279; 1247; 1203; 1158; 1107; 1053; 1029; 897; 703; 664; 608; 558; 518; 446; 435 cm<sup>-1</sup>.

**Holz: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.012 g (0.1 mmol) DMAP, 0.137 g Holz, 0.27 mL (1.9 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.427 g (1.0 mmol) 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)docosan-1-on (**115**) in 17 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>** : 0.154 g.      **WPG**: 12.2%.      **QCO** : 0.38 mmol/g.

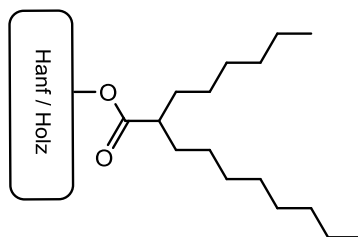
**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3344; 2919 (CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>); 2851 (CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>); 1741 (C=O); 1651; 1596; 1508; 1466; 1420; 1368; 1335; 1315; 1265; 1234; 1204; 1159; 1104; 1055; 1033; 899; 808; 720; 666; 610; 592; 559; 442 cm<sup>-1</sup>.

**Kenaffasern: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.007 g (0.06 mmol) DMAP, 0.081 g Kenaffasern, 0.16 mL (1.1 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.252 g (1.0 mmol) 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)docosan-1-on (**115**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>** : 0.087 g.      **WPG**: 6.9%.      **QCO** : 0.21 mmol/g.

**IR** (ATR) Kenaf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3333; 2921 (CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>); 2852 (CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>); 1738 (C=O); 1651; 1594; 1504; 1461; 1423; 1368; 1318; 1234; 1155; 1104; 1029; 898; 666; 607; 559; 521; 437 cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.24 Modifizierung mit 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-2-hexyldecan-1-on (**116**)



**Hanf: 1.5 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.378 g (3.1 mmol) DMAP, 20.651 g Hanffasern, 8.60 mL (62.0 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 11.067 g (31.0 mmol) 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-2-hexyldecan-1-on (**116**) in 175 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub> :** 20.961 g.      **WPG:** 1.5%.      **QCO :** 0.07 mmol/g.

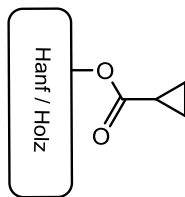
**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3335; 2899 (CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>); 1729 (C=O); 1644; 1427; 1361; 1334; 1315; 1279; 1202; 1159; 1103; 1052; 1028; 898; 696; 663; 609; 594; 557; 519; 436 cm<sup>-1</sup>.

**Holz: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.005 g (0.04 mmol) DMAP, 0.053 g Holz, 0.10 mL (0.7 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.133 g (0.4 mmol) 1-(1*H*-Benzotriazol-1-yl)-2-hexyldecan-1-on (**116**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub> :** 0.052 g.      **WPG:** - 1.5%.      **QCO :** – mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3341; 2924 (CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>); 2858 (CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>); 1732 (C=O); 1651; 1604; 1508; 1454; 1421; 1369; 1316; 1264; 1155; 1052; 1028; 896; 808; 666; 610; 593; 559; 441 cm<sup>-1</sup>.

### 9.4.25 Modifizierung mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(cyclopropyl)methanon (**117**)



**Hanf: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.005 g (0.04 mmol) DMAP, 0.053 g Hanfgewebe, 0.10 mL (0.7 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.069 g (0.4 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(cyclopropyl)methanon (**117**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub> :** 0.055 g.      **WPG:** 2.1%.      **QCO :** 0.29 mmol/g.

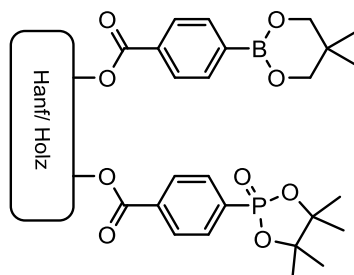
**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3335; 2898 (CH<sub>2</sub>); 1727 (C=O); 1644; 1449; 1426; 1394; 1361; 1335; 1315; 1276; 1202; 1160; 1104; 1053; 1029; 896; 854; 824; 701; 664; 608; 558; 446 cm<sup>-1</sup>.

**Holz: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.005 g (0.04 mmol) DMAP, 0.056 g Holz, 0.11 mL (0.8 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.073 g (0.4 mmol) 1*H*-Benzotriazol-1-yl(cyclopropyl)methanon (**117**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub> :** 0.059 g.      **WPG:** 5.2%.      **QCO :** 0.74 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3341; 3014; 2939 (CH<sub>2</sub>); 2896 (CH<sub>2</sub>/ CH<sub>3</sub>); 1727 (C=O); 1605; 1508; 1452; 1393; 1264; 1200; 1160; 1097; 1052; 1029; 895; 853; 822; 744; 665; 611; 559; 523; 484; 440 cm<sup>-1</sup>.

**9.4.26 Modifizierung des zuvor mit 1H-Benzotriazol-1-yl(4-(5',5'-dimethyl-1',3',2'-dioxaborinan-2-yl)phenyl)methanon (134) modifizierten Hanfs/Holzes mit 1H-Benzotriazol-1-yl(4-(4',4',5',5'-tetramethyl-1',3',2'-dioxaphospholan-2-on)-phenyl)methanon (99)**



**Hanf: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.005 g (0.04 mmol) DMAP, 0.057 g Hanf (modifiziert mit 1H-Benzotriazol-1-yl(4-(5',5'-dimethyl-1',3',2'-dioxaborinan-2-yl)phenyl)methanon (**134**) 0.11 mL (0.8 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.155 g (0.4 mmol) 1H-Benzotriazol-1-yl(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholan-2-on)phenyl)-methanon (**99**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub> :** 0.059 g.      **WPG:** 2.6%.      **QCO :** 0.10 mmol/g.

**IR** (ATR) Hanf 1. mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3335; 3296; 2898 (CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>); 1708 (C=O); 1643; 1427; 1361; 1335; 1315; 1277; 1203; 1160; 1103; 1053; 1029; 897; 706; 663; 607; 557; 519; 436 cm<sup>-1</sup>.

**IR** (ATR) Hanf 2. mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3334; 2898 (CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>); 1714 (C=O); 1643; 1428; 1361; 1335; 1315; 1275; 1203; 1159; 1102; 1053; 1029; 896; 697; 663; 608; 557; 446 cm<sup>-1</sup>.

**Holz: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.005 g (0.04 mmol) DMAP, 0.053 g Holz (modifiziert mit 1H-Benzotriazol-1-yl(4-(5',5'-dimethyl-1',3',2'-dioxaborinan-2-yl)phenyl)methanon (**134**) 0.10 mL (0.7 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.143 g (0.4 mmol) 1H-Benzotriazol-1-yl(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1',3',2'-dioxaphospholan-2-on)phenyl)-methanon (**99**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

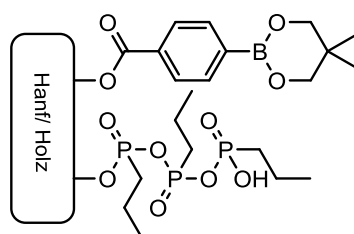
**m<sub>mod</sub> :** 0.056 g.      **WPG:** 5.8%.      **QCO :** 0.22 mmol/g.



**IR** (ATR) Holz 1. mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3345; 2896 (CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>); 1716 (C=O); 1607; 1507; 1451; 1407; 1367; 1315; 1264; 1157; 1096; 1051; 1017; 898; 858; 771; 709; 612; 559 cm<sup>-1</sup>.

**IR** (ATR) Holz 2. mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3344; 2896 (CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>); 1720 (C=O); 1645; 1507; 1406; 1372; 1336; 1316; 1264; 1160; 1099; 1052; 1031; 959; 932; 892; 859; 807; 763; 737; 666; 610; 559 cm<sup>-1</sup>.

**9.4.27 Modifizierung des zuvor mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-(5',5'-dimethyl-1',3',2'-dioxaborinan-2-yl)phenyl)methanon (134) modifizierten Hanfs/Holzes mit 2,4,6-Tripropyl-1,3,5,2,4,6-trioxatriphosphinan-2,4,6-trioxid (140)**



**Hanf:** **7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.053 g Hanf (modifiziert mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-(5',5'-dimethyl-1',3',2'-dioxaborinan-2-yl)phenyl)methanon (**134**) 0.11 mL (0.7 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.118 g (0.4 mmol) 2,4,6-Tripropyl-1,3,5,2,4,6-trioxatriphosphinan-2,4,6-trioxid (**140**) (50% in DMF, 0.22 mL) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>** : 0.060 g.      **WPG**: 2.9%.      **QCO** : 0.09 mmol/g.

**IR** (ATR) Hanf 1. mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3331; 2898; 1709 (C=O); 1644; 1427; 1360; 1335; 1315; 1278; 1203; 1157; 1106; 1052; 1028; 898; 707; 663; 608; 558; 518; 435 cm<sup>-1</sup>.

**IR** (ATR) Hanf 2. mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3335; 2898 (CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>); 1713 (C=O); 1645; 1427; 1361; 1335; 1315; 1278; 1202; 1158; 1103; 1052; 1028; 898; 697; 663; 608; 557; 519; 435 cm<sup>-1</sup>.

**Holz:** 7.0 mmol/g: Der Reaktionsansatz mit 0.075 g Holz (modifiziert mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-(5',5'-dimethyl-1',3',2'-dioxaborinan-2-yl)phenyl)methanon (**134**) 0.14 mL (1.1 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.143 g 2,4,6-Tripropyl-1,3,5,2,4,6-trioxatriphosphan-

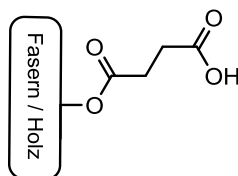
2,4,6-trioxid (**140**) (50% in DMF, 0.30 mL) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>** : 0.075 g.      **WPG**: 0.0%.      **QCO** : 0.00 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz 1. mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3345; 2895; 1714 (C=O); 1643; 1608; 1508; 1452; 1407; 1368; 1336; 1316; 1265; 1097; 1051; 1017; 897; 860; 808; 772; 709; 661; 610; 593; 559; 443 cm<sup>-1</sup>.

**IR** (ATR) Holz 2. mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3338; 2896; 1715 (C=O); 1607; 1508; 1451; 1407; 1368; 1315; 1266; 1158; 1099; 1052; 1029; 899; 858; 809; 771; 710; 664; 611; 594; 559; 444 cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.28 Modifizierung mit Bernsteinsäureanhydrid (**156**)



Variante 1:<sup>[90]</sup>

**Kiefer**: **34.0 mmol/g**: In einen Kolben werden 0.323 g Holz, 20 mL Pyridin und 2.000 g (20.0 mmol) Bernsteinsäureanhydrid (**156**) gegeben. Die Mischung wird 8 h bei 100 °C gerührt. Die Isolierung und Reinigung erfolgt analog der allgemeinen Vorschrift für Modifizierungen.<sup>[90]</sup>

**m<sub>mod</sub>** : 0.498 g.      **WPG**: 54.4%.      **QCO** : 5.38 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3295; 2940 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>); 1731 (C=O); 1509; 1412; 1364; 1208; 1152; 1110; 1053; 1029; 907; 829; 802; 661; 612; 560; 458; 447 cm<sup>-1</sup>.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[90]</sup>

**Buche: 34.0 mmol/g:** In einen Kolben werden 0.308 g Holz, 20 mL Pyridin und 1.049 g (10.0 mmol) Bernsteinsäureanhydrid (**156**) gegeben. Die Mischung wird 8 h bei 100 °C gerührt. Die Isolierung und Reinigung erfolgt analog der allgemeinen Vorschrift für Modifizierungen.

**m<sub>mod</sub>** : 0.376 g.      **WPG**: 22.0%.      **QCO** : 2.18 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3340; 2939 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>); 1730 (C=O); 1593; 1505; 1418; 1367; 1334; 1230; 1156; 1107; 1033; 899; 831; 664; 601; 559; 448 cm<sup>-1</sup>.

**Ahorn: 34.0 mmol/g:** In einen Kolben werden 0.250 g Holz, 20 mL Pyridin und 0.850 g (85.0 mmol) Bernsteinsäureanhydrid (**156**) gegeben. Die Mischung wird 8 h bei 100 °C gerührt. Die Isolierung und Reinigung erfolgt analog der allgemeinen Vorschrift für Modifizierungen.

**m<sub>mod</sub>** : 0.287 g.      **WPG**: 15.0%.      **QCO** : 1.48 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3341; 2938; 2897 (CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>); 1729 (C=O); 1593; 1504; 1455; 1420; 1367; 1332; 1230; 1157; 1106; 1032; 900; 832; 665; 595; 559; 445 cm<sup>-1</sup>.

**Hanf: 34.0 mmol/g:** In einen Kolben werden 0.284 g Hanfgewebe, 20 mL Pyridin und 0.967 g (10.0 mmol) Bernsteinsäureanhydrid (**156**) gegeben. Die Mischung wird 8 h bei 100 °C gerührt. Die Isolierung und Reinigung erfolgt analog der allgemeinen Vorschrift für Modifizierungen.<sup>[90]</sup>

**m<sub>mod</sub>** : 0.373 g.      **WPG**: 31.0%.      **QCO** : 3.07 mmol/g.

**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3339; 3296; 2902 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>); 1727 (C=O); 1410; 1361; 1336; 1315; 1235; 1205; 1156; 1109; 1054; 1030; 833; 803; 700; 664; 608; 558; 520; 446; 436 cm<sup>-1</sup>.

**Baumwolle: 34.0 mmol/g:** In einen Kolben werden 0.259 g Holz, 20 mL Pyridin und 0.880 g (88.0 mmol) Bernsteinsäureanhydrid (**156**) gegeben. Die Mischung wird 8 h bei

100 °C gerührt. Die Isolierung und Reinigung erfolgt analog der allgemeinen Vorschrift für Modifizierungen.<sup>[90]</sup>

**m<sub>mod</sub>** : 0.282 g.      **WPG**: 9.0%.      **QCO** : 0.89 mmol/g.

**IR** (ATR) Baumwolle mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3334; 2898 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>); 1726 (C=O); 1426; 1361; 1335; 1315; 1279; 1204; 1160; 1107; 1053; 1030; 664; 610; 558; 519; 435 cm<sup>-1</sup>.

*Variante 2,*

**Kiefer: 7.0 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.047 g Holz, 0.09 mL (0.7 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.033 g (0.3 mmol) Bernsteinsäureanhydrid (**156**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>** : 0.052 g.      **WPG**: 11.5%.      **QCO** : 1.14 mmol/g.

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3339; 2902 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>); 1727 (C=O); 1509; 1418; 1367; 1316; 1263; 1232; 1157; 1104; 1053; 1029; 899; 833; 805; 734; 666; 610; 593; 559; 465; 448 cm<sup>-1</sup>.

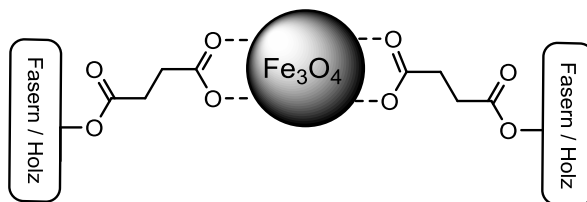
Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[90]</sup>

**Hanf: 7 mmol/g:** Der Reaktionsansatz mit 0.055 g Hanfgewebe, 0.11 mL (0.8 mmol) abs. Et<sub>3</sub>N, 0.038 g (0.4 mmol) Bernsteinsäureanhydrid (**156**) in 6 mL abs. DMF wird bei 120 °C für 24 h gerührt.

**m<sub>mod</sub>** : 0.059 g.      **WPG**: 6.6%.      **QCO** : 0.65 mmol/g.

**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3335; 3298; 2899 (CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>); 1727 (C=O); 1427; 1361; 1335; 1315; 1279; 1204; 1160; 1105; 1053; 1029; 1001; 898; 696; 664; 608; 557; 519; 446; 436 cm<sup>-1</sup>.

### 9.4.29 Umsetzung des mit Bernsteinsäureanhydrid modifizierten Naturmaterials mit Eisen(II)- und Eisen(III)-chlorid zur Herstellung magnetischer Nanopartikel



**Hanf:** Die Reaktion wird mit dem zuvor mit Bernsteinsäureanhydrid (**156**) modifizierten Hanfgewebe durchgeführt. Die Reaktion erfolgt mit 0.070 g Hanfgewebe (modifiziert mit Bernsteinsäureanhydrid, mit 0.21 mmol Säuregruppen (3.07 mmol/g)), 0.017 g (0.11 mmol) Eisen(III)-chlorid wasserfrei, 0.013 g (0.10 mmol) Eisen(II)-chlorid wasserfrei, 3.0 mL dest. Wasser gegeben. Die Mischung wird im Parallelsynthesegerät 1 h bei 80 °C mit 400 upm geschüttelt, wobei durch die Lösung Stickstoff geleitet wird. Anschließend werden 0.12 mL konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung schnell zugegeben, und es wird 1 h bei 80 °C mit 700 upm geschüttelt. Das Hanfgewebe wird mit 15 mL von einem Gemisch aus EtOH und dest. Wasser (1:1) mehrfach gewaschen und anschließend 8 h bei 105 °C getrocknet.

**m<sub>mod</sub>:** 0.067 g.      **WPG:** -4.3%.      **QCO:** nicht bestimmbar.

Trotz des Gewichtsverlustes zeigte das Hanfgewebe die Farbe der Nanopartikel und gute magnetische Eigenschaften. Teilweise erfolgte die Zerstörung der Gewebestruktur, sodass ein filzartiges Material isoliert wurde.

**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3337; 2901 ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ); 1726 ( $\text{C}=\text{O}$ ); 1566 ( $\text{COO}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ , asym. CO – Schwingung von zweizähligen Carboxylaten); 1421; 1360; 1336; 1315; 1237; 1204; 1158; 1109; 1053; 1030; 839; 661; 590; 558; 457; 435  $\text{cm}^{-1}$ .

**Baumwolle:** Die Reaktion wird mit dem zuvor mit Bernsteinsäureanhydrid (**156**) modifizierten Baumwollgewebe durchgeführt. Dabei erfolgt die Reaktion mit 0.074 g Baumwollgewebe (modifiziert mit Bernsteinsäureanhydrid, mit 0.07 mmol Säuregruppen (0.89 mmol/g)), 0.005 g (0.03 mmol) Eisen(III)-chlorid wasserfrei, 0.004 g (0.03 mmol)

Eisen(II)-chlorid wasserfrei und 3.5 mL dest. Wasser gegeben. Die Mischung wird im Parallelsynthesegerät 1 h bei 80 °C mit 400 upm geschüttelt, wobei durch die Lösung Stickstoff geleitet wird. Anschließend werden 0.12 mL konz. NH<sub>3</sub>-Lösung schnell zugegeben, und es wird 1 h bei 80 °C mit 700 upm geschüttelt. Das Hanfgewebe wird mit 15 mL von einem Gemisch aus EtOH und dest. Wasser (1:1) mehrfach gewaschen und anschließend 8 h bei 105 °C getrocknet.

**m<sub>mod</sub>:** 0.073 g.      **WPG:** -1.5%.      **QCO:** nicht bestimmbar.

Trotz des Gewichtsverlusts, nahm das Baumwollgewebe die Farbe der Nanopartikel an und wies auch magnetische Eigenschaften auf. Somit konnte „magnetisches Baumwollgewebe“ hergestellt werden.

**IR** (ATR) Baumwolle mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3332; 2897 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>); 1724 (C=O); 1566 (COO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, asym. CO-Schwingung von zweizähligen Carboxylaten); 1426; 1360; 1335; 1315; 1279; 1204; 1159; 1108; 1053; 1030; 698; 663; 609; 558; 435 cm<sup>-1</sup>.

### **Holz:**

**Kiefer:** In ein Schlenk-Rohr werden 0.066 g Holz (modifiziert mit Bernsteinsäureanhydrid (**156**), mit 0.35 mmol Säuregruppen (5.38 mmol/g)), 0.028 g (0.17 mmol) Eisen(III)-chlorid wasserfrei, 0.022 g (0.17 mmol) Eisen(II)-chlorid wasserfrei und 1.8 mL dest. Wasser gegeben. Die Mischung wird im Parallelsynthesegerät 1 h bei 80 °C mit 400 upm geschüttelt, wobei durch die Lösung Stickstoff geleitet wird. Anschließend werden 0.12 mL konz. NH<sub>3</sub>-Lösung schnell zugegeben, und es wird 1 h bei 80 °C mit 700 upm geschüttelt. Das Hanfgewebe wird mit 15 mL von einem Gemisch aus EtOH und dest. Wasser (1:1) mehrfach gewaschen und anschließend 8 h bei 105 °C getrocknet.<sup>[162]</sup>

**m<sub>mod</sub>:** 0.062 g.      **WPG:** -5.2%.      **QCO:** nicht bestimmbar.

Trotz des Gewichtsverlustes nahm das Holz die Farbe der Nanopartikel an und wies auch gute magnetische Eigenschaften auf. Somit konnte „magnetisches Holz“ hergestellt werden.

**IR** (ATR) Kiefer mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3340; 2936 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>); 1726 (C=O); 1601 (COO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, asym. CO - Schwingung von zweizähligen Carboxylaten); 1510; 1415; 1365; 1316; 1261; 1208; 1155; 1107; 1052; 1030; 831; 803; 559; 447 cm<sup>-1</sup>.

**Buche:** Die Reaktion wird mit zuvor mit Bernsteinsäureanhydrid (**156**) modifizierter Buche durchgeführt. Dabei erfolgt die Reaktion mit 0.100 g Buche (modifiziert mit Bernsteinsäureanhydrid, mit 0.22 mmol Säuregruppen (2.18 mmol/g)), 0.015 g (0.10 mmol) Eisen(III)-chlorid wasserfrei, 0.011 g (0.09 mmol) Eisen(II)-chlorid wasserfrei und 3.5 mL dest. Wasser. Die Mischung wird im Parallelsynthesegerät 1 h bei 80 °C mit 400 upm geschüttelt, wobei durch die Lösung Stickstoff geleitet wird. Anschließend werden 0.12 mL konz. NH<sub>3</sub>-Lösung schnell zugegeben, und es wird 1 h bei 80 °C mit 700 upm geschüttelt. Das Hanfgewebe wird mit 15 mL von einem Gemisch aus EtOH und dest. Wasser (1:1) mehrfach gewaschen und anschließend 8 h bei 105 °C getrocknet.

**m<sub>mod</sub>** : 0.098 g.      **WPG**: -1.9%.      **QCO** : nicht bestimmbar.

Trotz des Gewichtsverlustes nahm die Buche die Farbe der Nanopartikel an und wies auch magnetische Eigenschaften auf. Somit konnte „magnetische Buche“ hergestellt werden.

**IR** (ATR) Buche mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3342; 2913 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>); 1728 (C=O); 1592 (COO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, asym. CO-Schwingung von zweizähligen Carboxylaten); 1506; 1419; 1367; 1231; 1158; 1033; 899; 833; 558 cm<sup>-1</sup>.

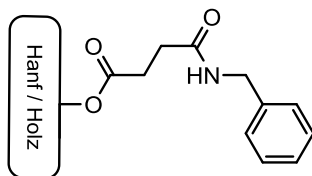
**Ahorn:** Die Reaktion wird mit dem zuvor mit Bernsteinsäureanhydrid (**156**) modifizierten Ahorn durchgeführt. Die Reaktion erfolgt mit 0.075 g Ahorn (modifiziert mit Bernsteinsäureanhydrid, mit 0.11 mmol Säuregruppen (1.48 mmol/g), 0.009 g (0.05 mmol) Eisen(III)-chlorid wasserfrei, 0.007 g (0.10 mmol) Eisen(II)-chlorid wasserfrei und 3.5 mL dest. Wasser. Die Mischung wird im Parallelsynthesegerät 1 h bei 80 °C mit 400 upm geschüttelt, wobei durch die Lösung Stickstoff geleitet wird. Anschließend werden 0.12 mL konz. NH<sub>3</sub>-Lösung schnell zugegeben, und es wird 1 h bei 80 °C mit 700 upm geschüttelt. Das Hanfgewebe wird mit 15 mL von einem Gemisch aus EtOH und dest. Wasser (1:1) mehrfach gewaschen und anschließend 8 h bei 105 °C getrocknet.

**m<sub>mod</sub>** : 0.074 g.**WPG**: -1.3%.**QCO** : nicht bestimmbar.

Trotz des Gewichtsverlustes nahm der Ahorn die Farbe der Nanopartikel an und wies auch gute magnetische Eigenschaften auf. Somit konnte „magnetischer Ahorn“ hergestellt werden.

**IR** (ATR) Ahorn mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3339; 2938; 2897 (CH<sub>2</sub> u. CH<sub>3</sub>); 1728 (C=O); 1593; 1504; 1454; 1420; 1366; 1332; 1231; 1157; 1106; 1032; 899; 833; 665; 559; 441 cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.30 Umsetzung von mit Bernsteinsäureanhydrid modifiziertem Naturmaterial mit Benzylamin (**163**)



**Hanf:** In ein Schlenkrohr werden 0.073 g Hanf (modifiziert mit Bernsteinsäureanhydrid (**156**), 0.22 mmol Säuregruppen (3.07 mmol/g)), 0.239 g (2.2 mmol) Benzylamin (**163**) und 6 mL abs. DMF gegeben. Nun werden 0.278 g (2.2 mmol) DIC (**149**) zugegeben. Es wird 24 h bei 50 °C geschüttelt und die Probe analog der allgemeinen Vorschrift für Modifizierungen aufbereitet.<sup>[90]</sup>

**m<sub>mod</sub>** : 0.074 g.**WPG**: 1.9%.**QCO** : 0.18 mmol/g.

**Ausbeute:** 6% (bezogen auf die Stoffmenge n freier Carbonsäuregruppen).

**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3336; 2896 (CH<sub>2</sub>); 1731 (C=O); 1623 ((C=O)NH, N-monosubstituierte Amide); 1423; 1367; 1335; 1315; 1247; 1203; 1157; 1108; 1053; 1028; 896; 838; 697; 665; 609; 558; 520; 461; 446 cm<sup>-1</sup>.

**Holz:** In ein Schlenkrohr werden 0.071 g Holz (modifiziert mit Bernsteinsäureanhydrid (**156**), 0.38 mmol Säuregruppen (5.38 mmol/g)), 0.411 g (3.8 mmol) Benzylamin (**163**) und 6 mL abs. DMF gegeben. Nun werden 0.480 g (3.8 mmol) DIC (**149**) zugegeben. Es



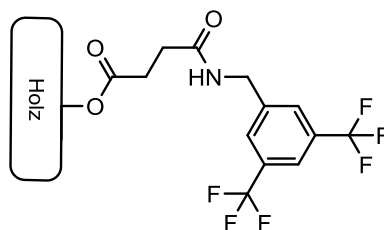
wird 24 h bei 50 °C geschüttelt und die Probe analog der allgemeinen Vorschrift für Modifizierungen aufbereitet.<sup>[90]</sup>

**m<sub>mod</sub>** : 0.074 g.      **WPG**: 4.5%.      **QCO**: 0.43 mmol/g.

**Ausbeute**: 8% (bezogen auf die Stoffmenge n freier Carbonsäuregruppen).

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3339; 2931 (CH<sub>2</sub>); 1730 (C=O); 1619 ((C=O)NH, N-mono-substituierte Amide); 1510; 1409; 1369; 1337; 1208; 1155; 1107; 1053; 1031; 533; 804; 662; 559; 466 cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.31 Umsetzung von mit Bernsteinsäureanhydrid modifiziertem Naturmaterial mit 3,5-Bis(trifluormethyl)benzylamin (166)



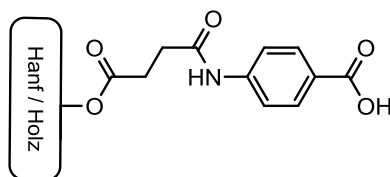
**Holz**: In ein Schlenkrohr werden 0.077 g Holz (modifiziert mit Bernsteinsäureanhydrid (**156**), 0.42 mmol Säuregruppen (5.38 mmol/g)), 1.001 g (4.2 mmol) 3,5-Bis(trifluoromethyl)benzylamin (**166**) und 6 mL abs. DMF gegeben. Nun werden 0.530 g (4.2 mmol) DIC (**149**) zugegeben. Es wird 24 h bei 50 °C geschüttelt und die Probe analog der allgemeinen Vorschrift für Modifizierungen aufbereitet.<sup>[90]</sup>

**m<sub>mod</sub>** : 0.082 g.      **WPG**: 6.9%.      **QCO** : 0.29 mmol/g.

**Ausbeute**: 5% (bezogen auf die Stoffmenge n freier Carbonsäuregruppen).

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3305; 2973 (CH<sub>2</sub>); 2931 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>); 2875 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>); 1734 (C=O); 1619 ((C=O)NH, N-monosubstituierte Amide); 1571; 1512; 1454; 1389; 1369; 1336; 1245; 1207; 1154; 1053; 1029; 834; 804; 737; 698; 588; 559; 486; 460 cm<sup>-1</sup>.

#### 9.4.32 Umsetzung von mit Bernsteinsäureanhydrid modifiziertem Naturmaterial mit 4-Aminobenzoesäure (165)



**Hanf:** In ein Schlenkrohr werden 0.062 g Hanf (modifiziert mit Bernsteinsäureanhydrid (156), 0.09 mmol Säuregruppen = 1.40 mmol/g), 0.119 g (0.9 mmol) 4-Aminobenzoesäure (165) und 6 mL abs. DMF gegeben. Nun werden 0.121 g (1.0 mmol) DIC (149) zugegeben. Es wird 24 h bei 50 °C geschüttelt und die Probe analog der allgemeinen Vorschrift für Modifizierungen aufbereitet.<sup>[90]</sup>

**m<sub>mod</sub>** : 0.067 g.      **WPG**: 6.7%.      **QCO** : 0.56 mmol/g.

**Ausbeute:** 35% (bezogen auf die Stoffmenge n freier Carbonsäuregruppen).

**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3332; 2969 (CH<sub>2</sub>); 2901 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>); 1729 (C=O); 1642 ((C=O)NH, N-monosubstituierte Amide); 1599; 1530; 1409; 1367; 1315; 1250; 1158; 1108; 1053; 1030; 857; 769; 698; 664; 609; 558; 519; 436 cm<sup>-1</sup>.

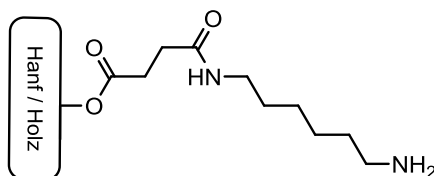
**Holz:** In ein Schlenkrohr werden 0.068 g Holz (modifiziert mit Bernsteinsäureanhydrid (156), 0.37 mmol Säuregruppen = 5.38 mmol/g), 0.502 g (3.7 mmol) 4-Aminobenzoesäure (165) und 6 mL abs. DMF gegeben. Nun werden 0.509 g (4.0 mmol) DIC (149) zugegeben. Es wird 24 h bei 50 °C geschüttelt und die Probe analog der allgemeinen Vorschrift für Modifizierungen aufbereitet.<sup>[90]</sup>

**m<sub>mod</sub>** : 0.073 g.      **WPG**: 8.0%.      **QCO** : 0.66 mmol/g.

**Ausbeute:** 12% (bezogen auf n freier Carbonsäuregruppen).

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3307; 2973 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>); 2935; 1733 (C=O); 1694 (C=O); 1644 ((C=O)NH, N-monosubstituierte Amide); 1598; 1455; 1408; 1366; 1314; 1248; 1153; 1110; 1053; 1033; 855; 771; 697; 663; 615; 587; 559; 501 cm<sup>-1</sup>.

### 9.4.33 Umsetzung von mit Bernsteinsäureanhydrid modifiziertem Naturmaterial mit 1,6-Hexandiamin (164)



**Hanf:** In ein Schlenkrohr werden 0.050 g Hanf (modifiziert mit Bernsteinsäureanhydrid (**156**), 0.15 mmol Säuregruppen (3.07 mmol/g)), 0.174 g (1.5 mmol) 1,6-Hexandiamin (**164**) und 6 mL abs. DMF gegeben. Nun werden 0.189 g (1.5 mmol) DIC (**149**) zugegeben. Es wird 24 h bei 50 °C geschüttelt und die Probe analog der allgemeinen Vorschrift für Modifizierungen aufbereitet.<sup>[90]</sup>

**m<sub>mod</sub>:** 0.062 g.      **WPG:** 22.7%.      **QCO:** 1.97 mmol/g.

**Ausbeute:** 64% (bezogen auf die Stoffmenge n freier Carbonsäuregruppen).

**IR** (ATR) Hanf mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3336; 3292; 2972 (CH<sub>2</sub>); 2931; 2912; 1732 (C=O); 1620 ((C=O)NH, N-monosubstituierte Amide); 1574; 1390; 1370; 1335; 1315; 1247; 1204; 1157; 1109; 1054; 1031; 835; 698; 663; 607; 558; 447 cm<sup>-1</sup>.

**Holz:** In ein Schlenkrohr werden 0.070 g Holz (modifiziert mit Bernsteinsäureanhydrid (**156**), 0.37 mmol Säuregruppen (5.38 mmol/g)), 0.434 g (3.7 mmol) 1,6-Hexandiamin (**164**) und 6 mL abs. DMF gegeben. Nun werden 0.467 g (3.7 mmol) DIC (**149**) zugegeben. Es wird 24 h bei 50 °C geschüttelt und die Probe analog der allgemeinen Vorschrift für Modifizierungen aufbereitet.<sup>[90]</sup>

**m<sub>mod</sub>:** 0.105 g.      **WPG:** 49.2%.      **QCO :** 4.27 mmol/g.

**Ausbeute:** 79% (bezogen auf die Stoffmenge n freier Carbonsäuregruppen).

**IR** (ATR) Holz mod.:  $\tilde{\nu}$  = 3339; 2973 (CH<sub>2</sub>); 2936 (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>); 1737 (C=O); 1656 ((C=O)NH, N-monosubstituierte Amide); 1515; 1458; 1419; 1380; 1278; 1165; 1126; 1054; 1031; 893; 843; 813; 731; 706; 682; 559; 514 cm<sup>-1</sup>.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[90]</sup>

## 9.5 Herstellung von Faserverbunden mit modifizierten und unmodifizierten Hanffasern

Die Herstellung der Faserverbunde erfolgte mit Polypropylen (PP) und Hanffasern. Es wurden jeweils ca. 100 g Fasern eingesetzt. Im Fall der modifizierten Fasern wurden Hanffasern genutzt, welche mit **115**, **116** oder **119** modifiziert sind. Der Füllgrad der Fasern beträgt in beiden Fällen 30% (Massenprozent). Die Einarbeitung der Fasern in das Polypropylen erfolgt bei 185 °C über insgesamt 15 min. Dabei wird 5 min das Polypropylen bei 185 °C geknetet, anschließend werden die Hanffasern unter kontinuierlichem Kneten zugegeben und es wird weitere 10 min geknetet. Das erhaltene Produkt wird für die folgende Verarbeitung in der Spritzgussmaschine zerkleinert. Mit dem erhaltenen Granulat werden in der Spritzgussmaschine bei 220 °C und ca. 380 bar die Probenkörper des Typs 1B nach DIN EN ISO 527-1 für die Zugfestigkeit und die Schlagzähigkeit hergestellt.

### 9.5.1 Compoundieren von unmodifizierten Hanffasern in Polypropylen (PP)

T	:	185 °C
t	:	5 + 10 min
m <sub>Hanf</sub>	:	17.14 g
m <sub>Polypropylen</sub>	:	40.00 g
m <sub>Faserverbund ges.</sub>	:	57.14 g

Da ein einmaliger Compoundierungsprozess bei den unmodifizierten Fasern nicht zu einem in der Spritzgussmaschine verarbeitbaren Material führte, war ein erneutes Kneten des hergestellten Materials notwendig, um ein homogeneres Granulat zu erhalten. Dieses konnte dann in der Spritzgussmaschine zu den Prüfkörpern verarbeitet werden.

### 9.5.2 Compoundieren von modifizierten Hanffasern in Polypropylen (PP)

Die eingesetzten Hanffasern sind mit 1*H*-Benzotriazol-1-yl(4-hexylphenyl)methanon modifiziert. Die Fasern weisen einen WPG von 2.80% und einen QCO von 0.15 mmol/g auf.

T	:	185 °C
t	:	5 +10 min
m <sub>Hanf</sub>	:	17.14 g
m <sub>Polypropylen</sub>	:	40.00 g
m <sub>Faserverbund ges.</sub>	:	57.14 g

Bei dem weiteren Compoundieren der mit 1*H*-Benzotriazol-yl-aktivierten Behensäure **115** und der 1*H*-Benzotriazol-yl-aktivierten 2-Hexyldecansäure **116** modifizierten Hanffasern wird auf die gleiche Art und Weise vorgegangen wie zuvor. Abweichend davon werden bei diesen beiden modifizierten Hanffasern anstatt der vorherigen Menge von 17.14 g Hanffasern nur noch 15.00 g modifizierte Fasern und nur 35.01 g PP eingesetzt.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] K.-E. Behre, *Die chronologische Einordnung der paläolithischen Fundstellen von Schöningen. The chronological setting of the palaeolithic sites of Schöningen*, Verlag des Römisch-Germanisches Zentralmuseum, Mainz, **2012**.
- [2] A. Hörnig (Ed.) *Das Bogenbauer-Buch: Europäischer Bogenbau von der Steinzeit bis heute*, Hörnig, Ludwigshafen, **2010**.
- [3] H. Seehase, R. Krekeler, *Der gefiederte Tod. Die Geschichte des Englischen Langbogens in den Kriegen des Mittelalters*, Hörnig, Ludwigshafen, **2010**.
- [4] J. Y. Bergen, O. W. Caldwell, *Introduction to Botany*, Ginn and Company, Boston, **1914**.
- [5] J. A. Schlipf, *Schlipfs praktisches Handbuch der Landwirtschaft*, Verlagsbuchhandlung Paul Parey, Berlin, **1920**.
- [6] J. N. Martin, *Botany, with Agricultural Applications*, John Wiley & Sons, New York, **1920**.
- [7] M. Kraus, S. Ortmann, D. Vogt, J. Müssig, *Naturfaserverstärkte Kunststoffe*, Gülzow, **2005**.
- [8] R. R. Franck, *Bast and other plant fibres*, Woodhead, Cambridge, **2005**.
- [9] G. Holzmann, M. Wangelin, *Natürliche und pflanzliche Baustoffe. Rohstoff - Bauphysik - Konstruktion*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [10] M. Carus, C. Gahle, C. Pendarovski, D. Vogt, S. Ortmann, F. Grotenhermen, T. Breuer, C. Schmidt, *Studie zur Markt- und Konkurrenzsituation bei Naturfasern und Naturfaser-Werkstoffen (Deutschland und EU)*, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Gülzow, **2008**.
- [11] S. Bringezu, H. Schütz, P. Schepelmann, U. lange, J. von Geibler, K. Bienge, K. Kristof, K. Arnold, F. Merten, S. Ramesohl, M. Fishedick, P. Borelbach, S. Kabasci, C. Michels, G. A. Reinhardt, S. Gärtner, N. Rettenmaier, J. Münch, *Nachhaltige Flächennutzung und nachwachsende Rohstoffe. Optionen einer nachhaltigen Flächennutzung und Ressourcenschutzstrategien unter besonderer Berücksichtigung der nachhaltigen Versorgung mit nachwachsenden Rohstoffen*, Umweltbundesamt: Dessau-Roßlau, **2013**.
- [12] U. Ehrhardt, *Dichtungshanf*. Persönliche Mitteilung (mündlich), **2017**, Großlohra.
- [13] M. Carus, A. Eder, L. Scholz, *Bioverbundwerkstoffe. Naturfaserverstärkte Kunststoffe (NFK) und Holz-Polymer-Werkstoffe (WPC)*, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Gülzow, **2015**.
- [14] S. Lutter, S. Giljum, M. Lieber, C. Manstein, *Die Nutzung natürlicher Ressourcen. Bericht für Deutschland 2016*. Umweltbundesamt, Umweltbundesamt: Dessau-Roßlau, **2016**.
- [15] Statistisches Bundesamt, *Forstwirtschaftliche Bodennutzung - Holzeinschlagstatistik-*, Statistisches Bundesamt: Wiesbaden, **2016**.
- [16] O. Türk, *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe. Grundlagen - Werkstoffe - Anwendungen*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2014**.

- [17] N. Stevulova, J. Cigasova, A. Estokova, E. Terpakova, A. Geffert, F. Kacik, E. Singovszka, M. Holub, *Materials* **2014**, 7, 8131.
- [18] D. Fengel, G. Wegener, *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter & Co, Berlin, New York, **1989**.
- [19] C. A. S. Hill, *Wood Modification. Chemical, Thermal and Other processes*, John Wiley & Sons, Chichester, **2006**.
- [20] D. Fengel, G. Wegener, *Wood. Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Dr. Norbert Kessel, Remagen, **2003**.
- [21] J.-L. Wertz, O. Bédoué, J. P. Mercier, *Cellulose science and technology*, EPFL Press, Lausanne, **2010**.
- [22] D. Goring, T. E. Timell, *Tappi* **1962**, 45, 454.
- [23] G. Jayme, K. K. Hasvold, *Das Papier* **1968**, 22, 875.
- [24] D. Fengel, D. Grosser, *Holz als Roh- und Werkstoff* **1975**, 32.
- [25] C. Klinkowski, B. Burk, F. Bärman, M. Döring, *Chemie in unserer Zeit* **2015**, 49, 96.
- [26] A. A. Farooq, D. Price, G. J. Milnes, A. R. Horrocks, *Polymer Degradation and Stability* **1991**, 155.
- [27] D. Price, A. R. Horrocks, M. Akalin, A. A. Farooq, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **1997**, 40-41, 511.
- [28] A. G. W. Bradbury, Y. Sakai, F. Shafizadeh, *Journal of Applied Polymer Science* **1979**, 23, 3271.
- [29] F. S. Kilinc, *Handbook of fire resistant textiles*, Woodhead Pub, Oxford, Philadelphia, Pa., **2013**.
- [30] C. Fairbridge, R. A. Ross, S. P. Sood, *Journal of Applied Polymer Science* **1978**, 22, 497.
- [31] A. R. Horrocks, D. Davies, M. Greenhalgh, *Fire and Materials* **1985**, 9, 57.
- [32] K. Salmeia, J. Fage, S. Liang, S. Gaan, *Polymers* **2015**, 7, 504.
- [33] K. Salmeia, S. Gaan, G. Malucelli, *Polymers* **2016**, 8, 319.
- [34] J. H. Troitzsch, *Chimica Oggi/ Chemistry Today* **1998**, 16.
- [35] A. Beard, *Flammschutzmittel - Häufig gestellte Fragen. Chemie für die Welt von Morgen*, **2004**.
- [36] EFRA - European Flame Retardants Association, *Keeping Fire in Check. An introduction to flame retardants used in building and construction applications*, **2012**, Brüssel.
- [37] EFRA - European Flame Retardants Association, *Keeping Fire in Check. An introduction to flame retardants used in upholstered furniture and textile application*, **2012**, Brüssel.
- [38] EFRA - European Flame Retardants Association, *Keeping Fire in Check. An introduction to flame retardants used in transport applications*, **2015**, Brüssel.
- [39] U.S. Fire Administration, "Fire loss in the United States 2005-2014", abgerufen unter [https://www.usfa.fema.gov/data/statistics/order\\_download\\_data.html#download](https://www.usfa.fema.gov/data/statistics/order_download_data.html#download), abgerufen am 06.03.2017, **2017**.

- [40] B. Sang, Z.-w. Li, X.-h. Li, L.-g. Yu, Z.-j. Zhang, *Journal of Materials Science* **2016**, *51*, 8271.
- [41] G. Laufer, C. Kirkland, A. B. Morgan, J. C. Grunlan, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 361.
- [42] C. A. de Wit, *Chemosphere* **2002**, *46*, 583.
- [43] A. Bergman, A. Ryden, R. J. Law, J. de Boer, A. Covaci, M. Alaee, L. Birnbaum, M. Petreas, M. Rose, S. Sakai, N. van den Ede, I. van der Veen, *Environment international* **2012**, *49*, 57.
- [44] A. R. Horrocks, D. Price, *Fire retardant materials*, Woodhead, Boca Raton, **2001**.
- [45] S.-Y. Lu, I. Hamerton, *Progress in Polymer Science* **2002**, *27*, 1661.
- [46] M. Pries, C. Mai, *European Journal of Wood and Wood Products* **2013**, *71*, 237.
- [47] M. Rakotomalala, S. Wagner, M. Döring, *Materials* **2010**, *3*, 4300.
- [48] I. van der Veen, J. de Boer, *Chemosphere* **2012**, *88*, 1119.
- [49] S. V. Levchik, E. D. Weil, *Journal of Fire Sciences* **2006**, *24*, 345.
- [50] L. Chen, Y.-Z. Wang, *Materials* **2010**, *3*, 4746.
- [51] T. M. Jayaweera, C. F. Melius, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, O. P. Korobeinichev, V. M. Shvartsberg, A. G. Shmakov, I. V. Rybitskaya, H. J. Curran, *Combustion and Flame* **2005**, *140*, 103.
- [52] A. Twarowski, *Combustion and Flame* **1995**, *102*, 41.
- [53] B. Scharrel, *Materials* **2010**, *3*, 4710.
- [54] U. Einsele, *Lenzinger Berichte* **1976**, *40*, 102.
- [55] A. R. Horrocks, P. J. Davies, B. K. Kandola, A. Alderson, *Journal of Fire Sciences* **2007**, *25*, 523.
- [56] Z. Wang, W. Wu, Y. Zhong, M. Ruan, L. L. Hui, *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132.
- [57] J. Green, *Journal of Fire Sciences* **1992**, *10*, 470.
- [58] L. H. Baekelandt, *Chemiker-Zeitung* **1909**, *35*, 317.
- [59] L. Pil, F. Bensadoun, J. Pariset, I. Verpoest, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2016**, *83*, 193.
- [60] A. Shahzad, *Journal of Composite Materials* **2012**, *46*, 973.
- [61] A. F. K. Malfatti, L. Steuernagel, D. Meiners, *Zeitschrift Kunststofftechnik* **2016**, *2*, 63.
- [62] M. Le Troëdec, C. S. Peyratout, A. Smith, T. Chotard, *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, *29*, 1861.
- [63] C. Ngaowthong, V. Rungsardthong, S. Siengchin, *Advances in Mechanical Engineering* **2016**, *8*, 1-10.
- [64] D. Y. Chimeni, J. L. Toupe, C. Dubois, D. Rodrigue, *Composite Interfaces* **2016**, *23*, 405.
- [65] G. W. Beckermann, K. L. Pickering, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2008**, *39*, 979.
- [66] A. F. K. Malfatti, *Masterarbeit*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2015**.
- [67] X. Li, L. G. Tabil, S. Panigrahi, *Journal of Polymers and the Environment* **2007**, *15*, 25.



- [68] K. F. Adekunle, *Open Journal of Polymer Chemistry* **2015**, 05, 41.
- [69] A. Ramzy, *Recycling Aspects of Natural Fiber Reinforced Polypropylene Composites*, Papierflieger, Clausthal-Zellerfeld, **2018**.
- [70] A. Rachini, M. Le Troedec, C. Peyratout, A. Smith, *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 123, 601.
- [71] M. George, P. G. Mussone, D. C. Bressler, *Carbohydrate polymers* **2015**, 134, 230.
- [72] L. Y. Mwaikambo, M. P. Ansell, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 84, 2222.
- [73] L. Wang, T. Zhang, H. Yan, M. Peng, Z. Fang, *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 129, 2986.
- [74] L. Rautkari, J. Honkanen, C. A. S. Hill, D. Ridley-Ellis, M. Hughes, *European Journal of Wood and Wood Products* **2014**, 72, 33.
- [75] P. Gérardin, *Annals of Forest Science* **2016**, 73, 559.
- [76] B. M. Esteves, H. M. Pereira, *BioResources* **2009**, 4, 370.
- [77] W. Fuchs, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1928**, 61, 948.
- [78] O. Horn, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1928**, 61, 2542.
- [79] H. Suida, H. Titsch, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1928**, 61, 1599.
- [80] C. Mai, *Holztechnologie* **2010**, 51, 21.
- [81] J. Tolk, A. Reiche, *Chemie Ingenieur Technik* **2017**, 89, 1694.
- [82] J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, *Holzforschung* **2009**, 63, 627.
- [83] M. H. Drafz, S. Dahle, W. Maus-Friedrichs, J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, *Holzforschung* **2012**, 66, 727.
- [84] C. Ehrhardt, *Masterarbeit*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2014**.
- [85] M. Tapken, *Bachelorarbeit*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2013**.
- [86] M. H. H. Drafz, *Dissertation*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2014**.
- [87] C. Kaldun, *Dissertation*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2016**.
- [88] T. Weingartz, *Bachelorarbeit*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2017**.
- [89] X. Wang, Y. Xu, F. Wang, Y. Wei, *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132, 55.
- [90] S. Mallon, C. A. Hill, *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2002**, 22, 465.
- [91] R. M. Rowell, *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, CRC Press, Boca Raton, **2005**.
- [92] J. C. Namyslo, D. E. Kaufmann, C. Mai, H. Militz, *Holzforschung* **2015**, 69, 595.
- [93] L. Gašparovič, Z. Koreňová, L. Jelemenský, *Chemical Papers* **2010**, 64, 174.
- [94] Saint-Gobain Rigips GmbH, *Baulicher Brandschutz. Planung und Ausführung*, Düsseldorf, **2013**.
- [95] Prof. Dr.-Ing. U. Möller, *Fachmerkblatt Holzbau Nr 4 Brandschutz*, **2016**, Leipzig.
- [96] Dipl.-Ing. Florian Reil, *Baustoffklassifizierung und Entflammbarkeitsuntersuchungen an PV-Modulen*, Köln, **2012**.
- [97] B. Tübke, "Charakterisierung von Kunststoffen mittels Pyrolyse-GC/MS", abgerufen unter

- [https://www.ict.fraunhofer.de/content/dam/ict/de/documents/medien/ue/UE\\_Charakterisierung\\_von\\_Kunststoffen\\_V01\\_de.pdf](https://www.ict.fraunhofer.de/content/dam/ict/de/documents/medien/ue/UE_Charakterisierung_von_Kunststoffen_V01_de.pdf), abgerufen am 18.04.2018.
- [98] P. Wenig, J. Odermatt, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2010**, 87, 85.
- [99] M. Liu, A. Baum, J. Odermatt, J. Berger, L. Yu, B. Zeuner, A. Thygesen, J. Holck, A. S. Meyer, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2017**, 95, 377.
- [100] K. Koch, B. Bhushan, W. Barthlott, *Soft Matter* **2008**, 4, 1943.
- [101] Y. Y. Yan, N. Gao, W. Barthlott, *Advances in colloid and interface science* **2011**, 169, 80.
- [102] A. Solga, Z. Cerman, B. F. Striffler, M. Spaeth, W. Barthlott, *Bioinspiration & biomimetics* **2007**, 2, 126.
- [103] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Instrumentelle Analytik. Grundlagen - Geräte - Anwendungen*, Springer, Berlin, **2013**.
- [104] G. Schwedt, *Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis*, Thieme, Stuttgart, New York, **2001**.
- [105] A. Munoz, C. Hubert, J.-L. Luche, *The Journal of organic chemistry* **1996**, 61, 6015.
- [106] T. Hirao, T. Masunaga, N. Yamada, Y. Ohshiro, T. Agawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1982**, 55, 909.
- [107] P. B. Dzhevakov, M. A. Topchiy, D. A. Zharkova, O. S. Morozov, A. F. Asachenko, M. S. Nechaev, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2016**, 358, 977.
- [108] Y. Ishii, S. Sakaguchi, *Catalysis Surveys from Japan* **1999**, 3, 27.
- [109] Y. Ishii, T. Nakamo, US5958821A-1, **1999**.
- [110] K. Ono, R. Aizawa, T. Yamano, S. Ito, N. Yasuda, K. Johmoto, H. Uekusa, N. Iwasawa, *Chemical communications* **2014**, 50, 13683.
- [111] K. Ramalingam, D. P. Nowotnik, *Organic Preparations and Procedures International* **1991**, 23, 729.
- [112] S.-F. Barbuceanu, G. Saramet, G. L. Almajan, C. Draghici, F. Barbuceanu, G. Bancescu, *European journal of medicinal chemistry* **2012**, 49, 417.
- [113] A. R. Katritzky, H.-Y. He, K. Suzuki, *The Journal of organic chemistry* **2000**, 65, 8210.
- [114] M. C. Sheikh, S. Takagi, M. Sakai, T. Mori, N. Hayashi, T. Fujie, S. Ono, T. Yoshimura, H. Morita, *Organic & biomolecular chemistry* **2011**, 9, 1244.
- [115] H. Kang, R. Liu, Y. Huang, *Polymer* **2015**, 70, A1-A16.
- [116] G. Li, H. Yu, Y. Fu, Y. Liu, *Holzforschung* **2012**, 66, 739.
- [117] M. Söftje, *Dissertation: Unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [118] K. D. Belfield, C. Chinna, K. J. Schafer, *Tetrahedron Letters* **1997**, 38, 6131.
- [119] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), "UV-Filtersubstanzen in Sonnenschutzmitteln", abgerufen unter [https://mobil.bfr.bund.de/cm/343/uv\\_filter\\_in\\_sonnenschutzmitteln.pdf](https://mobil.bfr.bund.de/cm/343/uv_filter_in_sonnenschutzmitteln.pdf), abgerufen am 02.08.2018, **2003**.
- [120] D. Saravanan, *autex research journal* **2007**, 7, 53.

- [121] H. Priepeke, N. Hael, G. Dahmann, L. Thomas, M. Mark, US 2003/0073836A1, **2002**.
- [122] H. Pizova, P. Bobal, *Tetrahedron Letters* **2015**, 56, 2014.
- [123] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*, John Wiley & Sons, Chichester, **2015**.
- [124] B. Neises, W. Steglich, *Angewandte Chemie* **1978**, 90, 556; *Angewandte Chemie International Edition* **1978**, 17, 522.
- [125] S. Herminghaus, *Europhysics Letters* **2000**, 52, 165.
- [126] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angewandte Chemie* **2007**, 119, 1242; *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 1222.
- [127] N. Feuge, *Bachelorarbeit*, TU Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2017**.
- [128] M. Gao, K. Zhu, Y. J. Sun, C. Sun, *Journal of Fire Sciences* **2004**, 22, 505.
- [129] B. Kaur, I. S. Gur, H. L. Bhatnagar, *Journal of Applied Polymer Science* **1986**, 31, 667.
- [130] F. Shafizadeh, A. G. W. Bradbury, *Journal of Applied Polymer Science* **1979**, 23, 1431.
- [131] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng, *Fuel* **2007**, 86, 1781.
- [132] M. Brebu, C. Vasile, *Cellulose Chemistry and Technology* **2010**, 9, 353.
- [133] M. d. C. C. Lucena, A. E. V. de Alencar, S. E. Mazzeto, S. d. A. Soares, *Polymer Degradation and Stability* **2003**, 80, 149.
- [134] J. Z. Xu, M. Gao, H. Z. Guo, X. L. Liu, Z. Li, H. Wang, C. M. Tian, *Journal of Fire Sciences* **2002**, 20, 227.
- [135] M. J. Tsafack, J. Levalois-Grützmacher, *Surface and Coatings Technology* **2006**, 201, 2599.
- [136] T. Hirata, K. F. Werner, *Journal of Applied Polymer Science* **1987**, 1533.
- [137] J. K. Rajesh, K. Lal, H. L. Bhatnagar, *Journal of Applied Polymer Science* **1985**, 897.
- [138] M. V. Ramiah, *Journal of Applied Polymer Science* **1970**, 14, 1323.
- [139] A. Rachini, M. Le Troedec, C. Peyratout, A. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, 112, 226.
- [140] M. Gao, C. Y. Sun, *Journal of Fire Sciences* **2003**, 21, 189.
- [141] M. Gao, J. Niu, R. Yang, *Journal of Fire Sciences* **2006**, 24, 499.
- [142] W. Wu, X. Zhen, C. Q. Yang, *Journal of Fire Sciences* **2004**, 22, 11.
- [143] H. Harwardt, *Dissertation*, RWTH Aachen, Aachen, **2006**.
- [144] P. Mutjé, J. Gironès, A. Lòpez, M. F. Llop, F. Vilaseca, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **2016**, 25, 313.
- [145] A. Mechraoui, B. Riedl, D. Rodrigue, *Composite Interfaces* **2007**, 14, 837.
- [146] M. Maffei, G. Buono, *Tetrahedron* **2003**, 59, 8821.
- [147] G. Gosset, J.-L. Clement, M. Culcasi, A. Rockenbauer, S. Pietri, *Bioorganic & medicinal chemistry* **2011**, 19, 2218.
- [148] R. Zhuang, J. Xu, Z. Cai, G. Tang, M. Fang, Y. Zhao, *Organic Letters* **2011**, 13, 2110.

- [149] D. J. Palmeira, L. S. Araújo, J. C. Abreu, L. H. Andrade, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* **2014**, *110*, 117.
- [150] L. L. Frye, E. L. Sullivan, K. P. Cusack, J. M. Funaro, *The Journal of organic chemistry* **1992**, *57*, 697.
- [151] L. M. Garrick, D. M. Green, D. B. Hauze, K. L. Kees, J. T. Lundquist IV, C. W. Mann, J. F. Mehlmann, J. C. Pelletier, J. F. Rogers Jr., J. E. Wrobel, US 7696210B2 I, **2010**.
- [152] A. Kumar, G. Ye, Y. Ahmadibeni, K. Parang, *The Journal of organic chemistry* **2006**, *71*, 7915.
- [153] V. Luca, J. J. Tejada, D. Vega, G. Arrachart, C. Rey, *Inorganic chemistry* **2016**, *55*, 7928.
- [154] L. Feng, Y. Wang, F. Liang, M. Xu, X. Wang, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 3175.
- [155] C. Luo, Y. Liu, Q. Zhang, X. Cai, *RSC Advances* **2017**, *7*, 12269.
- [156] C. Pardin, J. N. Pelletier, W. D. Lubell, J. W. Keillor, *The Journal of organic chemistry* **2008**, *73*, 5766.
- [157] A. R. Katritzky, Y. Zhang, S. K. Singh, *Synthesis* **2003**, 2795.
- [158] A. R. Katritzky, C. Cai, S. K. Singh, *The Journal of organic chemistry* **2006**, *71*, 3375.
- [159] A. R. Katritzky, B. V. Rogovoy, N. Kirichenko, V. Vvedensky, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2002**, *12*, 1809.
- [160] Z. Wang, H. Zhang, B. J. Killian, F. Jabeen, G. G. Pillai, H. M. Berman, M. Mathelier, A. J. Sibble, J. Yeung, W. Zhou, P. J. Steel, C. D. Hall, A. R. Katritzky, *European Journal of Organic Chemistry* **2015**, *2015*, 5183.
- [161] A. Kreutzberger, H. van der Goot, *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1975**, *12*, 665.
- [162] D. Maity, G. Zoppellaro, V. Sedenkova, J. Tucek, K. Safarova, K. Polakova, K. Tomankova, C. Diwojky, R. Stollberger, L. Machala, R. Zboril, *Chemical communications* **2012**, *48*, 11398.

## 11 Akronymverzeichnis

abs.	absolut
Äquiv.	Äquivalente
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
arom.	aromatisch
atom%	Atomprozent
ATR	attenuated total reflection
ATRP	atom transfer radical polymerization
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
ber.	berechnet
bez.	bezogen
Bt	Benzotriazol
BtL	Biomass to Liquid
bzw.	beziehungsweise
CDCl <sub>3</sub>	deutertes Chloroform
cm <sup>-1</sup>	Wellenzahl
d	Tag(e)
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DIC	<i>N,N'</i> -Diisopropylcarbodiimid
DIN	Deutsche Industrienorm
DMAP	4-( <i>N,N</i> -Dimethylamino)pyridin
DMDHEU	4,5-Dihydroxy-1,3-dimethylolethylen-harnstoff

---

DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMF-d <sub>7</sub>	deutiertes <i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO-d <sub>6</sub>	deutiertes Dimethylsulfoxid
DOPO	9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DPEPhos	(Oxido-2,1-phenylen)bis(diphenylphosphin)
EE	Essigsäureethylester
E-Modul	Elastizitätsmodul
EN	Europäische Norm
ESI	Elektrosprayionisierung
eV	Elektronenvolt
FSM	Flammschutzmittel
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
HR-ESI-MS	hochaufgelöstes Elektrosprayionisierungs-Massenspektrum
Hz	Hertz
hyd.	hydrolysiert
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarotspektroskopie
ISO	International Organization for Standardization
<i>J</i>	Kopplungskonstante [Hz]
K	Kelvin

---

KOAc	Kaliumacetat
konz.	konzentriert
kPa	Kilopascal
KW	Kontaktwinkel
M	Molekulargewicht [g/mol]
MAPP	Maleinsäureanhydrid-gepfropftes Polypropylen
Me	Methyl
m <sub>mod</sub>	Masse der/s modifizierten Fasern/Holz [g]
m <sub>unmod</sub>	Masse der/s unmodifizierten Fasern/Holz [g]
MQ	match quality
MS	Massenspektrometrie
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung
m%ige	Massenprozentig
NFK	Naturfaser verstärkte Kunststoffe
NMR	Kernresonanzspektroskopie
org.	organisch
PA6	Polyamid 6
PA66	Polyamid 66
PBT	Polybutylenterephthalat
PE	Petrolether
POSS	polyoctahedral silsesquioxanes
PP	Polypropylen

---

ppm	parts per million
PTK	Phasentransferkatalysator
Py-GC/MS	Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie
QCO	Quantity of covalently bonded Organomaterial
R	organischer Rest
Ref.	Referenz
rpm	revolutions per minute
Rf	Rückfluss
RT	Retentionszeit
Rt	Raumtemperatur
subsp.	Subspezies
Smp.	Schmelzpunkt [°C]
TBBPA	Tetrabrombisphenol A
TBBPS	Tetrabrombisphenol S
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
THPC	Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid
T3P	2,4,6-Tripropyl-1,3,5,2,4,6-trioxatriphosphorinan-2,4,6-trioxid
UV	Ultraviolett
V	Volt
W	Watt
WPG	Weight percentage gain



---

XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
$\delta$	chemische Verschiebung [ppm]
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]
®	registered trade mark
°	Grad (Bogenmaß)

## 12 Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. D. E. Kaufmann für die Überlassung des interessanten und herausfordernden Themas sowie für die Unterstützung meiner Forschung durch stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. A. Schmidt danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Sehr dankbar bin ich auch der NMR-Abteilung unter der Leitung von Dr. J. C. Namyslo und den Mitarbeiterinnen Birgit Wawrzinek und Monika Ries für die Anfertigung der NMR-Spektren sowie für die Durchführung aufwändiger Sondermessungen, Experimenten und der guten Unterstützung bei Fragen und Problemen.

Vielen Dank auch an Herrn Prof. Dr. A. Schmidt und Maike Weigert für die Anfertigung der ESI-Massenspektren und hochaufgelösten Massenspektren.

Danken möchte ich Maike Weigert darüber hinaus für konstruktive und nette Gespräche.

Marko Spillner, Edgard Fortmeier und Maike Weigert danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei einigen Synthesen und Modifizierungen von Hanffasern.

Monika Ries danke ich für die Synthesen der aktivierten *p*-Nitro-, *p*-Cyano- und der aktivierten Carbonsäure mit einem *p*-Neopentylboronsäureester.

Den Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie der Leibniz Universität in Hannover, insbesondere Herrn Dr. G. Dräger, danke ich für die Anfertigung der hochaufgelösten Massenspektren.

Herrn Dr. C. Mai vom Institut für Holzbiologie und Holzprodukte der Universität Göttingen danke ich für die zur Verfügung gestellten Holz-Chips.

Ulrike Koecher und Werner Bischof aus dem Institut für Technische Chemie danke ich für die Anfertigung der mehr als 150 TGA.

Danken möchte ich auch Dr. B. Schartel und Herrn Mühlwinkel von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin für die Bestimmung des Brandverhaltens des mit T3P<sup>®</sup> modifizierten Hanfgewebe nach DIN 4102.

Weiterhin möchte ich auch Herrn Dr. R. Plarre und Frau K. Klutzny (BAM), für die Bewitterungsversuche der mit T3P<sup>®</sup> modifizierten Holzproben nach EN 84 danken.

Danken möchte ich auch Jens Berger und Dr. Jürgen Odermatt von der Universität Hamburg aus dem Zentrum Holzwirtschaft Chemische Holztechnologie für die umfassenden Durchführung der Messungen und Auswertung der Pyrolyse-GC/MS.

Dem Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik der Technischen Universität Clausthal danke ich für die zur Verfügung gestellten Hanffasern. Ein besonderer Dank gilt hier Andrea Scholten, die mich tatkräftig bei der Herstellung des Hanffaserverstärkten Polypropylens unterstützt hat und die anschließende Messungen der Zugfestigkeit, Schlagzähigkeit und Biegefestigkeit durchgeführt hat.

Danken möchte ich auch apl. Prof. Dr. Eike G. Hübner für die Unterstützung, Tips und vorallem für die Überlassung einer Charge T3P<sup>®</sup>.

Aaron Lennert Arendt und Dr. Rene Gustus vom Clausthaler Zentrum für Materialtechnik danke ich für die XPS-Messungen.

Danken möchte ich auch Jovana Džalto und Dr. Babara Güttler vom Institut für Verbundwerkstoffe GmbH in Kaiserslautern, für die Bereitstellung der Kenaffasern und das Rapsschrot.

Ich möchte noch Madita Flamm, Felix Lederle, Dr. Jan C. Namyslo und Alena Storm für die kritische Durchsicht meiner Arbeit danken.

Weiterhin danke ich Karen Freytag, Felix Lederle, Dr. Maik Sievers, Dr. Sandra Kaul, Martin Söftje, Susanne Haindl, Christian Otto, Fabian Uhrner, Marco Tapken, Stina Bauer, Philipp Memmel für die gemeinsamen Pausen im Kaffeeraum, die konstruktiven Gespräche über Forschung, alltägliche Themen sowie die gemeinsame Zeit.

Dr. Eva-Maria Pander danke ich für Ihre Hilfsbereitschaft, Unterstützung, gute Labornachbarschaft und auch so manche lustige Unterhaltung.

Ich danke Dr. Christian Kaldun für stetige Unterstützung und für die lustigen Unterhaltungen, die auch des Öfteren mit einem breiten Grinsen endeten.

Heike und Rebecca danke ich für die Abwechslung in so manchen Mittagspausen und den institutionellen Austausch.

Dem Meister danke ich für die Unterstützung und Hilfe vor und während des Studiums.

Christine und Ralf bin ich dankbar für die Unterstützung und so manche gemeinsame Veranstaltung.

Ana-Luiza danke ich für die teils lustigen Gespräche, ihre Unterstützung und besonders auch für ihr offenes Ohr. Mit dir war das hier alles etwas leichter.

Danke auch an Felix, für die Unterstützung, Gespräche, Fachgespräche und die tolle Zeit beim Training.

Madita, ich bin dir dankbar für alles. Ohne dich wäre das gesamte Studium schwerer und nicht so schön gewesen. Danke auch, dass du mir sowohl in guten und auch schwierigen Situationen immer beigestanden hast. Du bist ein Engel.

Katja und Sven danke ich unter anderem für die recht häufigen Geschäftsessen im Steakhaus.

Danken möchte ich auch meiner Freundin für die tolle Unterstützung in der letzten Zeit meiner Arbeit. Danke, dass du da bist.

Meinen Eltern und Großeltern danke ich sehr für die stetige gute Unterstützung in jeglicher Hinsicht und dafür, dass sie immer ein offenes Ohr haben.